

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-146263

(43)Date of publication of application : 08.06.1989

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 62-303181

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 02.12.1987

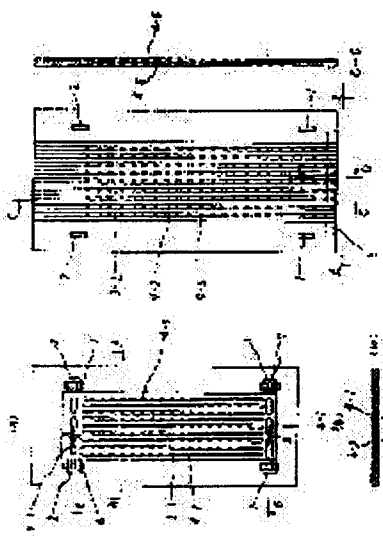
(72)Inventor : OGAWA TOSHIO
KURODA OSAMU
EBARA KATSUYA
TAKAHASHI SANKICHI
DOI RYOTA
KOIKE SEIJI
IKEMOTO NORIO
OTAKE KATSUMOTO

(54) CURRENT COLLECTING SEPARATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent performance deterioration caused by oxygen shortage by installing a means preventing the blockage of passages in fuel and air supply passages.

CONSTITUTION: Horizontal passages 4-5 intersecting to vertical passages 4-2 in air passage in a separator are installed in the air passage, and horizontal passages 4-5 intersecting to vertical passages 4-2 are also installed in the vicinity of the outlet of an air exhaust port. If blockage caused by condensed water arises in some vertical passage 4-2, air flows through horizontal passages 4-5 to bypass the blocked part and returns again to vertical passage 4-2. If all outlets in the lower part of air passage 4-3 are blocked, air is not exhausted, however, at least one exhaust port is opened by the pressure of air to eliminate blockage. If one exhaust port exists, air from each vertical passage flows to this exhaust port. Performance deterioration caused by blockage is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑬ 公開特許公報(A)

平1-146263

⑭ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H

⑮ 公開 平成1年(1989)6月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑯ 発明の名称 集電セパレータ

⑰ 特 願 昭62-303181

⑱ 出 願 昭62(1987)12月2日

⑲ 発 明 者 小 川 敏 雄 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 黒 田 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 江 原 勝 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 高 橋 燦 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

集電セパレータ

2. 特許請求の範囲

1. 電解質イオン交換膜を燃料物質を電気化学的に酸化する燃料極及び酸化剤を電気化学的に還元する酸化剤極の電極で挟み、その外側を導電体でかつ燃料及び酸化剤を供給する流路を有し、かつ、両極による発生電気を集電するセパレータを密集積層する電池のセパレータにおいて、燃料及び空気の供給流路に流路の閉塞を防ぐ手段を設けたことを特徴とする集電セパレータ。
2. 特許請求の範囲第1項において、既流路に交叉する流路を設けたことを特徴とする集電セパレータ。
3. 特許請求の範囲第2項において、既縦流路には交叉する横流路、既横流路には交叉する縦流路を設けたことを特徴とする集電セパレータ。
4. 特許請求の範囲第3項において、交叉する流路の寸法、間隔をセパレータの表裏同一あるいは異なる位置に設けたことを特徴とする集電セパレータ。

は異なる位置に設けたことを特徴とする集電セパレータ。

5. 特許請求の範囲第2項において、空気流路の排出部近傍位置にも流路と交叉する流路を設けたことを特徴とする集電セパレータ。

6. 特許請求の範囲第1項において、空気流路の排出部近傍位置の流路上に繊維布、格子網等の凝縮水排出手段を取付けたことを特徴とする集電セパレータ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は燃料電池の集電セパレータに係り、特にメタノール燃料電池に好適な集電セパレータに関する。

〔従来の技術〕

メタノール燃料電池の構成を説明する。第8図(A)及び(B)に従来セパレータの一例を示す。集電セパレータ(10)は高密度カーボン等(比重1.8~2.0)の導電材よりなる。図はセパレータのメタノール極側の平面とA~A断面を示して

ある。セパレータは液供給孔1、液排出孔2が各2個設けてある。液の供給及び排出孔からは案内する流路溝7が設けてある。流路溝上にはプレートの受け(1)6が設けてある。セパレータの中央部は溝山3-1、液溝4-1が設けてある。また、上下部位には浮島状の突起5-1が設けてある。

第9図(A)及び(B)は従来セパレータの空気極側の平面及びC~C断面を示す。セパレータ中央に縦空気溝4-2が設けてある。下部位の空気排出部にはプレートの受け(2)8がある。

第10図は第9図(A)のD-D断面を示す。空気流路溝の下部断面で空気流路溝4-3はプレート(2)9-2でカバーされる。プレートを受けた面の厚みはセパレータの厚みと同一厚みになるように形成してある。

第11図は第8図(A)のB~B断面を示す。液供給、排出孔部位の断面で、流路溝7はプレート(1)9-1でカバーされる。プレートを受けた面の厚みはセパレータ厚みと同一になるように

形成してある。

第12図(A)及び(B)はセパレータの積層でシールに使うガスケット形状を示してある。ガスケット39は軟質ゴム材等を使う。外郭、孔はセパレータ寸法と同一で、厚さは綿代分電極より厚くセパレータ中央部に位置する部位は抜いてある。

第13図は積層電池の構成を示した。電解質としてのイオン交換膜140を空気極41-1とメタノール42-1の両電極で挟み、その両外側をガスケット39が位置する。さらに両外側を集電セパレータ(10)が位置し、これらを密着すると単位電池が構成する。イオン交換膜40、ガスケット39、セパレータ(10)で囲まれた空間は空気またはアノライトの流路の溝室を構成する。空気電極の介在する側が空気流路の溝室、メタノール電極の介在する側がアノライト流路の溝室である。実際は単位電池を必要数同様に積層して使う。

次にアノライト31(例えば1.5M H_2SO_4 + 1.0M $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ の混合液)の供給は

液供給孔1より流路溝7に流れ4-1を上昇し上部の流路溝7より液排出孔2へ流出する。

一方、空気32は上部から供給し、空気溝4-2を流下し下部から排出する。

このように、アノライト溝室及び空気溝室へそれぞれアノライト及び空気を供給することにより発電する。

第14図はメタノール燃料電池の構成と発電の原理を示す。電解質としてのイオン交換膜40を挟んで、通気性カーボン基板41-2上に触媒を塗布した空気極41-1及び、同じく基板42-2上に触媒を塗布したメタノール極42-1を膜側に密着させ、さらに外側にセパレータを位置させると一對の単位電池が構成する。

ここで、メタノール極にアノライトを、空気極に空気を供給すると、メタノール極では $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$; 空気極では $6\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2 + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ の電気化学反応が起る。空気極は電子が欠乏した状態、メタノール極は電子が過剰な状態になり、外部回路を接続す

ると、その回路を通つてメタノール極から空気極への電子の流れが生じ電力が得られる。この発電は電池へ空気とメタノールを供給するかぎり継続する。発電中空気極側で生成した水は空気によって水蒸気の形で外部へ排出される。しかし、露点が58℃位であるので、雰囲気温度がこれ以下となると水蒸気が流路内で凝結し、液滴が次第に成長してくる。

第15図(A)及び(B)は発電中のセパレータの空気流路の一部状態を示したものである。空気流路ではイオン交換膜透過水、供給空気中の水分及び生成水による水蒸気等がおかれる雰囲気中で凝結し、付着し次第に成長して流路を閉塞して行く。凝結水100が付着した流路及び閉塞した流路は空気が流れずらく、また流れなくなるので酸素が不足し発電に寄与しなくなる。

第16図は電池が発電した単位電圧を示したものである。空気流路閉塞なしでは発生電圧0.4V/60mA負荷であるが、閉塞すると発生電圧は0.1/60mA負荷以下となり、これを放置

しておくとは極に転極する。

以上の如く空気流路の凝結水により閉塞は電池性能に大きく影響する。しかし、これまで、閉塞しない空気流路の形状が考慮されていなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来のセパレータは凝結水による空気流路閉塞について配慮されておらず、これを使用した積層電池は、発電性能に問題があった。

本発明の目的は電池がおかれている雰囲気の変化に対し空気流路が閉塞しない。また、流路の一部が閉塞しても設けた交叉流路を空気が流れることで流路全長、かつ、全体が閉塞しないようにしたことにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的は従来の縦流路に交叉する巾1～5mm深さ1～2mmの横流路を空気流路に5～10数mm間隔で設ける。かつ、空気排出部の出口近傍にも交叉する横流路を設けることにより達成される。

さらに、空気流路下端排出部に繊維布あるいは網等よりなるドレンカーテンを一部空気流路溝に

孔2が各2個設けてある。液の供給及び排出孔からは案内流路溝7が設けてある。案内流路溝上はプレート(1)6が設けてある。セパレータの中央部は多数本の溝山3-1があり液溝4-1が形成してある。また、上部及び下部には浮島状突起5-1が設けてある。溝山3-1には切欠部が設けてあり、この切欠部は縦流路溝4-1に交叉した横流路溝4-5となる。

横流路溝の深さは縦流路溝と同一、巾は1～5mm、間隔は5～20mmの範囲でセパレータの大きさから適宜に寸法及び数を選定する。

第2図(A)はセパレータの空気極側平面。第2図(B)はC～C断面を示す。セパレータ中央部は上から下へ流す空気溝4-2と溝山3-2とからなる。溝山3-2には切欠部が設けてあり、この切欠部は空気溝4-2と交叉した横流路溝4-5を形成する。

切欠横流路溝の深さは縦流路溝と同一であり、厚は1～5mm、間隔は5～20mmの範囲からセパレータの大きさで、寸法、数を選定する。

接して設けることにより一層の効果が得られる。

〔作用〕

空気供給縦流路に交叉して設けた横流路は縦流路内に凝結水による閉塞部が介在するとその部位は横流路の方を迂回して空気が流れ再び縦流路に戻る蛇行流路が形成される。かつ、空気流路下端の出口部は、出口全部が閉塞すると空気が排出できなくなるが、少なくとも1つの排出口は空気圧によつてすぐに開放となるので閉塞しない。しかも、1つの排出口があれば、各縦流路からの空気はこの出口に流れるので閉塞による性能低下を防げる。

さらに空気流路下端排出部に設けたドレンカーテンは凝結水の付着力を弱め排出口の閉塞を起させない。

〔実施例〕

第1図(A)及び(B)に本発明セパレータの一実施例を示す。第1図(A)はセパレータのメタノール極側平面、第1図(B)は(A)のA-A断面を示す。セパレータは液供給孔1、液排出

下部にはプレートの受け(2)8がある。

第3図は第2図(A)のD～D断面で、空気流路溝の下部断面を示す。下部の空気流路溝4-3はプレート(2)9-2でカバーされる。プレートを受ける溝山3-2には横溝4-5が設けてある。プレートを受けた面の厚みはセパレータの厚みと同一に形成してある。

第4図は第1図(A)のB～B断面を示す。液の供給及び排出孔部位の断面である。流路溝7はプレート(1)9-1でカバーされる。プレートを受けた面の厚みはセパレータ厚みと同一となるように形成してある。

第5図は本発明セパレータを積層し電池を構成したセパレータの空気流路溝4-2の状態を示した図である。

空気流路溝4-2では、イオン交換膜をメタノール極側から透過してくる浸透液、供給空気中に含まれる水分及び電池の電気化学反応による生成水等の一部が流路を空気が流れる間に蒸発し排出されないで、運転中に次第に凝結してくるため、

これが流路溝を閉塞してくる。しかも、この凝結水100は容易に流路溝を落下し排出しないために閉塞した流路溝は酸素供給不足となり、電池の性能低下を起す。

本発明の横流路溝を設けたセパレータでは、縦流路溝4-2の一部に閉塞がおこると、その部域は迂回して図示の如く横流路溝4-5を空気が流れるので、閉塞が起らない。

第6図(A)は本発明セパレータの実施例2の空気極側平面を、また第6図(B)はそのA-A断面を示す。図で空気流路溝下部のプレート受け(2)とプレート(2)間には繊維布あるいは格子網等よりなるドレンカーテン101が挿入してある。カーテンはプレート受け(2)とプレート(2)とによつて押えられ落下しないようになっている。また、ドレンカーテンの一部は空気流路の溝上に露出しているが、これが空気流路と塞がないように設けてある。また、カーテンを挿入した部分の厚みはセパレータの他の部分と同一となるようにしてある。

り、メタノール極側ではアノライトに接する、また、空気極側では酸素と実際に接する触媒面積が増すため電池性能の向上になる。また横流路を設けたことによつて、セパレータがその分割り取られるため、重量が5~10%程度軽くなり軽量化にもなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)は本発明メタノール燃料電池セパレータのメタノール極側の平面図、第1図(B)は第1図(A)のA-A断面図、第2図(A)は本発明メタノール燃料電池セパレータの空気極側の平面図、第2図(B)は第2図(A)のC-C断面図、第3図は第2図(A)のD-D断面図、第4図は第1図(A)のB-B断面図、第5図は本発明セパレータの空気流路状態をモデルで示した図、第6図(A)は本発明の実施例(2)のメタノール燃料電池セパレータの空気極側の平面図、第6図(B)は(A)のA-A断面図、第7図(A)は実施例(2)セパレータの空気流路状態をモデルで示した図、第7図(B)は(A)のA

第7図(A)及び(B)は第6図(A)及び(B)に示したセパレータで電池を構成した、セパレータの空気流路側の状態を示した図である。

浸透液、生成水等が空気流路溝4-2内で凝結水100となり、これが、運転中に空気流路溝を流下してセパレータ下端に達する。しかし、この硫酸を含んだ凝結水の液滴100は下端から落下しないでいつまでも付着している排気溝を塞いでしまう。そこで、これを落下しやすくするには付着力を弱める手段が必要である。

図では設けたドレンカーテンによつて付着力が弱められ、図示の如くセパレータの下端に達した液滴はドレンカーテンをつたわつて落下しやすく、下端には液滴が付着しなくなる。

〔発明の効果〕

本発明のセパレータを用いることによつて、空気極側流路における凝結水による流路閉塞が起らなくなるので、空気極への酸素供給が滞らず、酸素不足による性能低下がなくなる。

また、従来の縦流路に横流路を設けたことによ

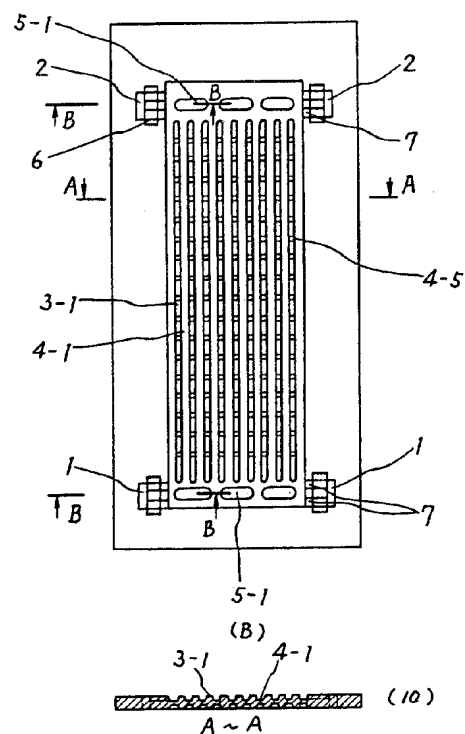
~A断面図、第8図(A)は従来のセパレータのメタノール極側平面図、第8図(B)は(A)のA-A断面図、第9図(A)は従来のセパレータの空気極側平面図、第9図(B)は(A)のC-C断面図、第10図は第9図(A)のD-D断面図、第11図は第8図(A)のB-B断面図、第12図(A)はガスケットの平面図、第12図(B)は第12図(A)のA-A断面図、第13図は電池積層を示す斜視図、第14図は発電の原理を示す図。第15図(A)はメタノール燃料電池の空気流路の状態を示した図、第15図(B)は(A)のA-A断面図、第16図は単位電池の性能を示した図である。

1…液供給孔、2…液排出孔、3-1…溝山、4-1…液溝、4-2…空気溝、4-3…空気流路、4-5…横流路溝、5-1…突起、6…プレート受け(1)、7…流路溝、8…プレート受け(2)、9-1…プレート(1)、9-2…プレート(2)、10…セパレータ、31…アノライト、32…空気、39…ガスケット、40…イオン交換膜、

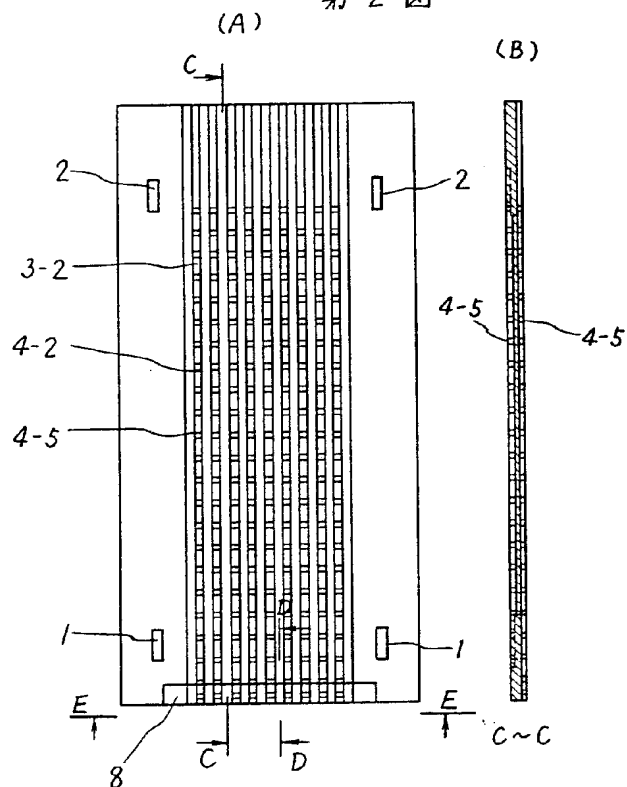
41-1…空気極、42-1…メタノール極、
100…凝結水（液滴）、101…ドレンカーテ
ン。

代理人 弁理士 小川勝男

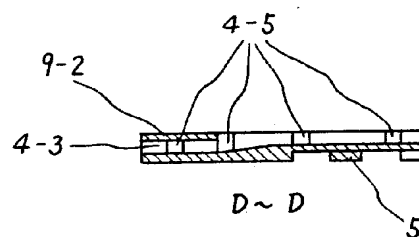
第1図
(A)



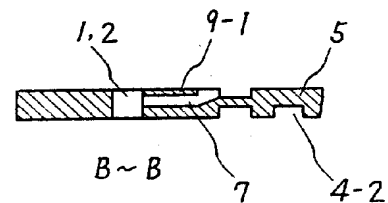
第2図



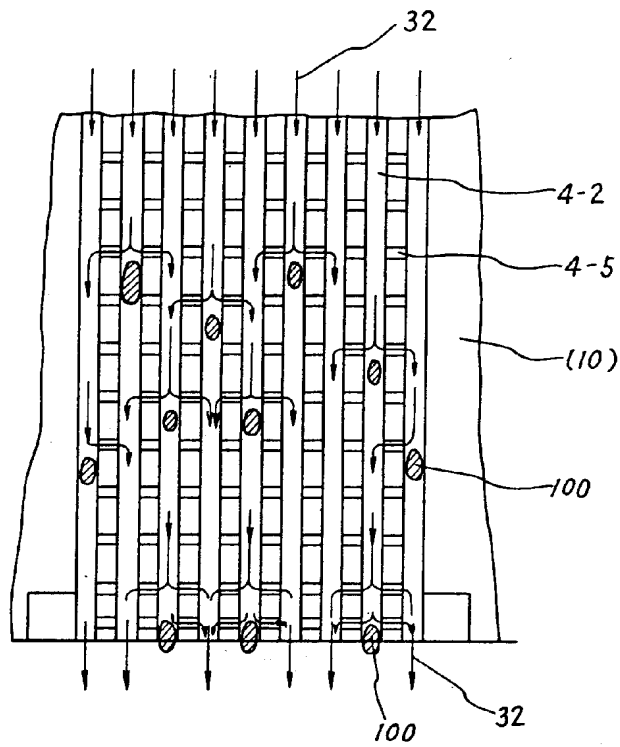
第3図



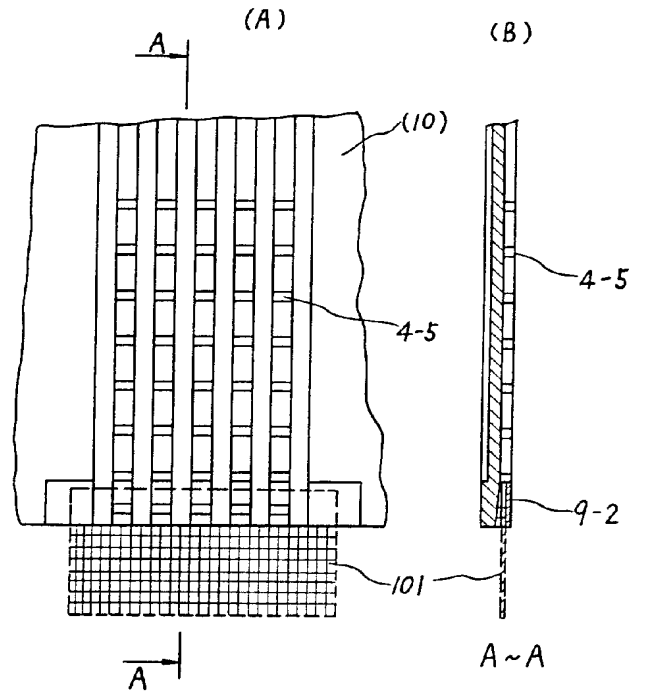
第4図



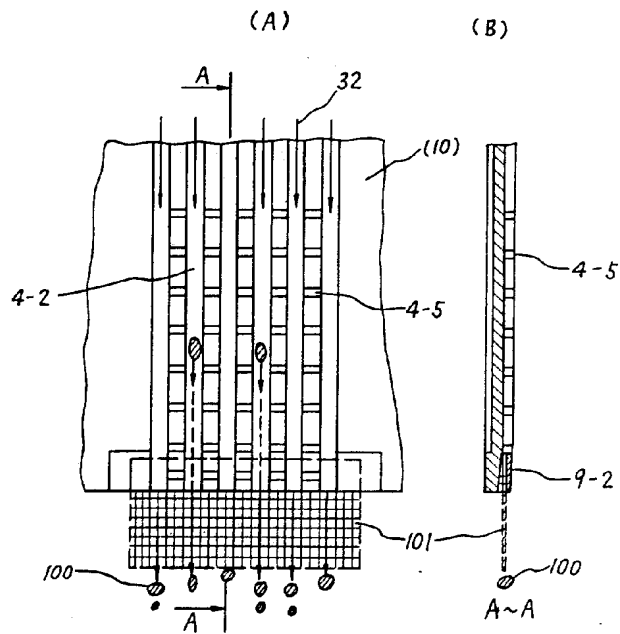
第 5 図



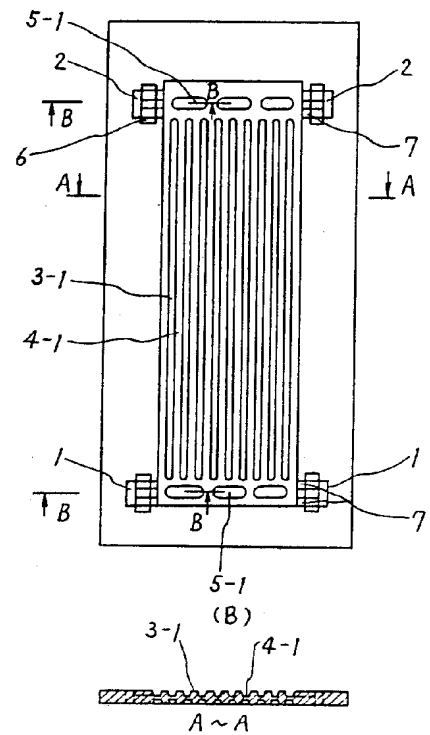
第 6 図



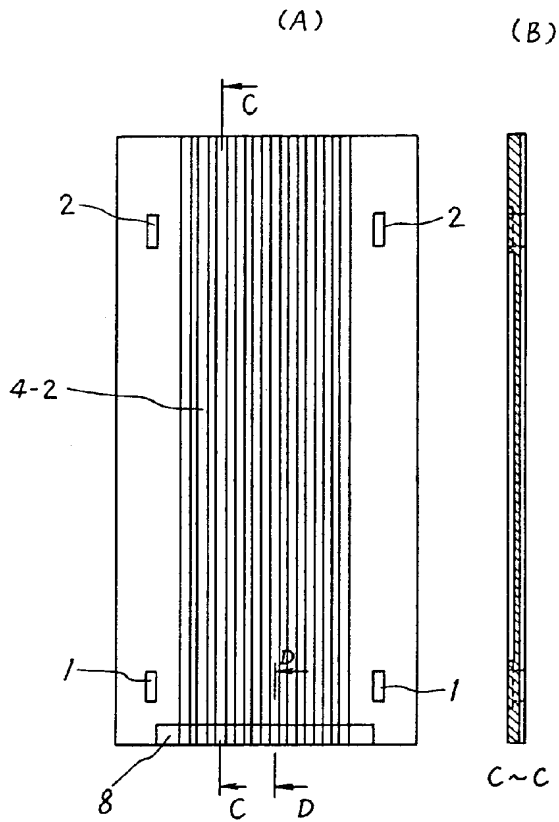
第 7 図



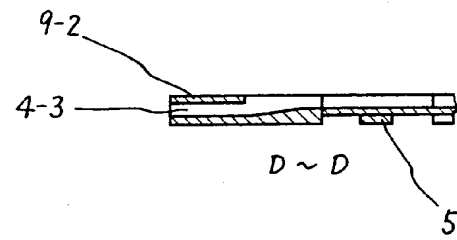
第 8 図
(A)



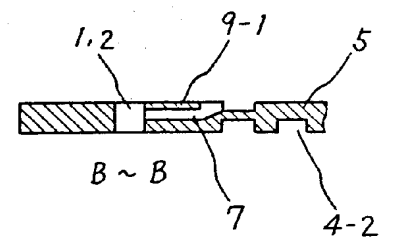
第9図



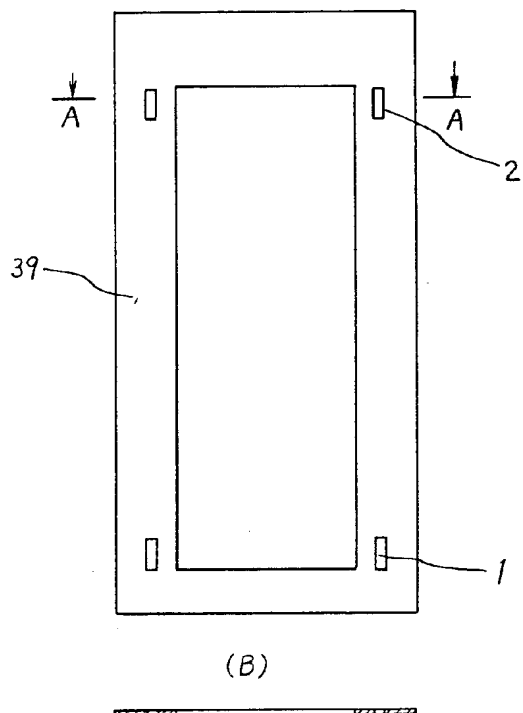
第10図



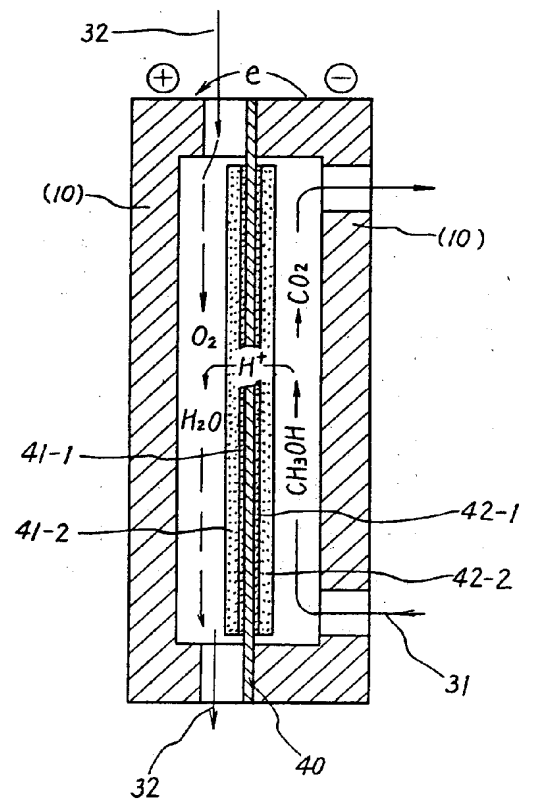
第11図



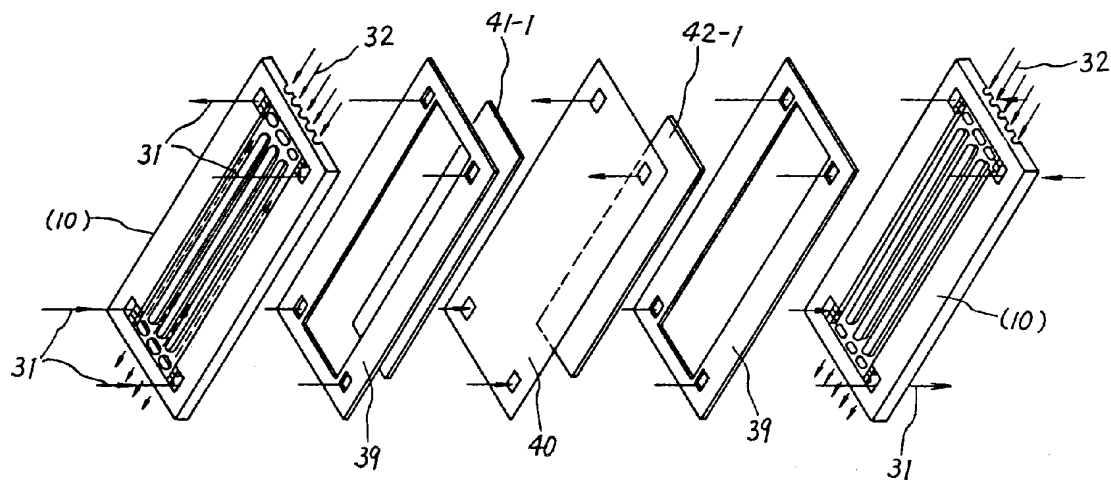
第12図
(A)



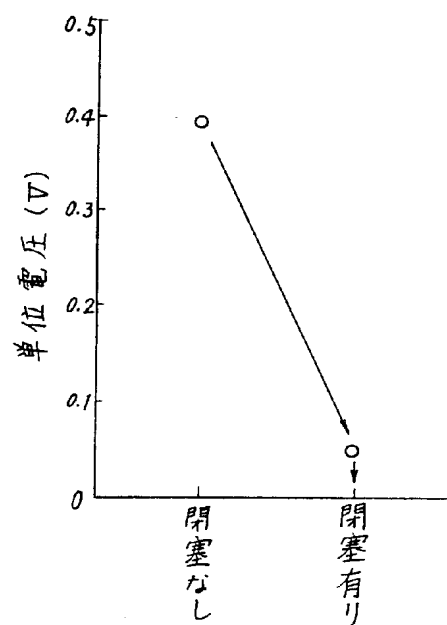
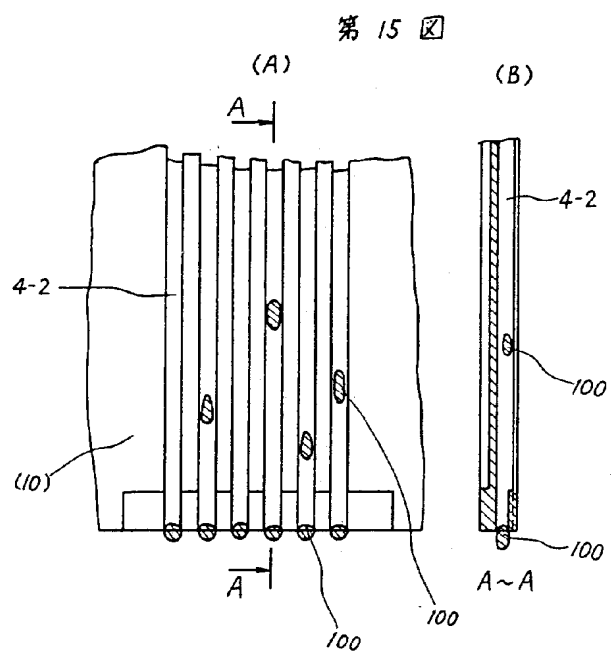
第14図



第 13 図



第 16 図



第1頁の続き

- | | | | |
|------|----|----|---------------------------------|
| ⑫発明者 | 土井 | 良太 | 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| ⑫発明者 | 小池 | 清二 | 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| ⑫発明者 | 池本 | 徳郎 | 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 株式会社日立製作所内 |
| ⑫発明者 | 大嶽 | 克基 | 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内 |

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-051865**

(43)Date of publication of application : **21.02.1990**

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
B01J 23/46
B01J 27/13

(21)Application number : **63-203546**

(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD**

(22)Date of filing : **16.08.1988**

(72)Inventor : **YANAGIHARA NOBUYUKI
ITO KUNIO
UCHIDA MAKOTO
TANABE MIEKO**

(54) **MANUFACTURE OF FUEL ELECTRODE CATALYSER FOR LIQUID FUEL CELL**

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve electrode performance and simplify manufacturing process by causing platinum-ruthenium catalyser, obtained from chloroplatinic acid or ruthenium chloride through reaction with sodium hydrogen sulfite as a reducing agent and hydrogen peroxide as a cohesion preventing agent, to be carried on carbon particles.

CONSTITUTION: Chloroplatinic acid and sodium sulfite are mixed into an aqueous solvent to form a dispersion liquid of particles containing platinum, then, after pH is adjusted, an aqueous solution of hydrogen peroxide is added thereto. Further, a suspension of highly dispersed fine powder of carbon is added to a colloidal dispersion liquid of platinum and ruthenium obtained by gradually adding an aqueous solution of ruthenium chloride under occurrence of hydrogen peroxide, and then filtration, washing, and drying are effected. Thus, platinum- ruthenium catalyser can be carried on the carbon particles in a highly dispersed state, so that a fuel electrode with high performance can be obtained and manufacturing process can be simplified.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-51865

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
 C 04 B 35/58 1 0 2 E 7412-4G
 B 22 D 11/04 1 1 4 6411-4E
 11/10 3 2 0 Z 6411-4E
 C 04 B 35/10 F 8924-4G
 35/58 3 0 2 G 7412-4G

⑭公告 平成2年(1990)11月8日

発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 連続铸造用耐火物の製造方法

⑯特 願 昭59-205966

⑰公 開 昭61-83679

⑱出 願 昭59(1984)10月1日

⑲昭61(1986)4月28日

⑳発 明 者 荒 川 和 三 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式
 会社刈谷製造所内
 ㉑発 明 者 杉 浦 謙 次 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式
 会社刈谷製造所内
 ㉒発 明 者 黒 木 智 史 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式
 会社刈谷製造所内
 ㉓発 明 者 平 城 正 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
 会社中央技術研究所内
 ㉔発 明 者 鈴 木 隆 夫 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
 会社中央技術研究所内
 ㉕発 明 者 中 井 健 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社
 鹿島製鉄所内
 ㉖出 願 人 東芝セラミックス株式 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 会社
 ㉗出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉘代 理 人 弁理士 高 雄次郎
 審 査 官 岡 田 万 里
 ㉙参 考 文 献 特開 昭59-50074 (JP, A)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 連続铸造用の鋳型とタンデイツシュを連結する耐火物の製造に際し、窒化けい素10~75%、窒化アルミニウム1~30%、窒化ホウ素3~30%、酸化アルミニウム2~50%およびモンモリロイト族鉱物5~30%を配合し、混練、成形後、非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする連続铸造用耐火物の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、連続铸造設備における鋳型とタンデイツシュとを連結する鋳型注入口などに使用する耐火物の製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

従来、接続耐火物としては反応焼結窒化けい素やホットプレス窒化ホウ素などが適用されてきたが、窒化けい素(Si₃N₄)は鋳入初期のスポーリング性に問題があり、また窒化ホウ素(BN)は硬度が低いため耐摩耗性に問題があった。これらの欠点を改善するためにSi₃N₄にBNを3~40%含有させて耐熱衝撃性を改善したり(特開昭56-120575号)、またはSi₃N₄-AlN-BN系のように耐熱衝撃性と耐蝕性とを改善する手段(特開昭56-129666号)などがある。

たとえば水平式の連続铸造設備においては、第1図に示すように鋳型4はタンデイツシュ1の下

側部に設けられたフィールドノズル2に対して接続耐火物3を介して連結されており、タンデイツシュ1内の溶鋼5はフィールドノズル2および接続耐火物3を通して鑄型4に注入され、ここで冷却されて凝固シエル6を形成しつつ引き抜かれていく。この連続鑄造設備で使用する接続耐火物3は、特に耐熱衝撃性が高いこと、溶鋼と濡れ難いこと、耐蝕性が高いこと、および高度な寸法精度が要求されるために加工が容易であることなどの性能が要求される。

このため、従来ではホットプレスBN焼結体または反応焼結 Si_3N_4 焼結体の利用などが知られているが、ホットプレスBN焼結体は硬度が低く、耐摩耗性に問題がある。また、反応焼結 Si_3N_4 焼結体は焼結後の寸法変化が少なく、高強度で安価に製造できるため水平連続鑄造用耐火物として有望な材料であるが、 Si_3N_4 のみでは耐熱衝撃性が低いために、その改善にBNを含有する方法や耐蝕性の改善のために窒化アルミニウム (AIN) を含有する方法などが知られているが、これらの方法は炭素鋼の短時間鑄込には問題がないが、しかし炭素鋼の長時間鑄込みまたはステンレス鋼の鑄込に対しては耐火物が溶損されるため、更に耐蝕性を改善するために Al_2O_3 を含有させ高温で焼結しサイアロン系の固溶体とする技術があるが、この場合でもステンレス鋼の長時間鑄込に対しては溶損の問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上述する種々の問題点に着目してなされたもので、反応焼結体または常圧焼結法により焼結した焼結体の溶損は焼結体の気孔率、気孔径が大きく、強度が低いために鑄込時に溶鋼が気孔中に侵入し凝固して間歇引抜時に耐火物が機械的に除去されるものと考えられ、耐火物の長時間鑄込に耐えうる耐蝕性、耐熱衝撃性などを向上することを技術的課題とする。

〔問題点を解決する手段〕

本発明は上述する技術的課題を解決するために鑄造用耐火物について幾多の研究の結果、(1) Si_3N_4 は炭素鋼に対しては耐蝕性を示すが、ステンレス鋼には化学的に反応して溶損を生じ、そこでAINおよび Al_2O_3 を含有し高温で焼結することにより Si_3N_4 はサイアロン系の固溶体を形成し著しく耐蝕性を向上できること、(2)注入口に使用す

る耐火物は使用時に耐火物内外の温度差が大きくなるにつれてスポーリング割れが発生し、このスポーリング割れの要因は耐火物の持つ特性のうち熱膨張率や弾性率が大きいほど発生しやすく、このためにBNを前記固溶体に均一に分散させることにより熱膨張率や弾性率を低下させることができること（この効果はBN粒子の細かいほどよい）、および(3)機械的な損傷の改善に濡れ性の低下並びに気孔径を小さくすることが効果的であることを確め、本発明ではサイアロン系固溶体にモンモリロナイト族鉱物、特にベントナイトを添加することにより溶鋼と濡れ難くし、またサイアロンとの反応により粒子間の結合を促進して強度を向上すると共に、焼結体中に一部生成したガラス層が使用時に気孔を塞ぎ溶鋼の侵入を防止する一方、耐火物と溶鋼との潤滑剤の役割をして耐蝕性の向上を図ることができることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は窒化けい素 (Si_3N_4) 10～75%、窒化アルミニウム (AIN) 1～30%、窒化ホウ素 (BN) 3～30%、酸化アルミニウム 2～50%およびモンモリロナイト族鉱物 5～30%を配合し、混練、成形後、非酸化性雰囲気中で焼結する方法である。BNを含有することにより耐熱衝撃性を著しく改善することができる。BN含有量は3～30%の範囲にするが、3%以下ではその効果がなく、30%以上になると焼結体の強度が著しく低下する。 Si_3N_4 はAINおよび Al_2O_3 を含有させて高温で焼結してサイアロン系の固溶体を形成することにより溶鋼に対する耐蝕性を向上することができる。この場合、AINは1～30%および Al_2O_3 は2～50%含有させる必要があるが、これらの下限値以下では耐熱衝撃性が低下する。

又モンモリロナイト族鉱物として、例えばベンナイトを用いるとベントナイトの主成分の Al_2O_3 - SiO_2 成分は一部サイアロン中に固溶されるが、アルカリ成分はサイアロンと反応してガラス相を生成して粒子間の結合を促進し気孔率を低下すると共に、濡れ性も低下する。かかるモンモリロナイト族鉱物は5～30%の範囲で配合し、5%以下では濡れ性が低下し、かつ焼結性の向上の効果がなく、30%以上ではガラス相の生成量が多くなり高温特性が低下する。

本発明の連続鑄造用耐火物を製造するには、ま

ず上述する各構成成分、すなわち、 Si_3N_4 、 AlN 、 BN 、酸化アルミニウムおよびモンモリロナイト族鉱物を上述する各配合量で配合し、混練し、適当な成形手段で成形し、成形体を非酸化性雰囲気（例えばアルゴン、窒素など）中で1500～1800°Cの範囲で焼結温度で約1～10時間にわたり焼結するのが好ましい。

〔発明の効果〕

上述するように本発明は窒化けい素10～75%、窒化アルミニウム1～30%、窒化ホウ素3～30%、酸化アルミニウム2～50%およびモンモリロナイト族鉱物5～30%を配合し、混練、成形後、非酸化性雰囲気中で焼結することにより、 BN を均一に分散させたサイアロン系固溶体粒子に、更にモンモリロナイト族鉱物が添加されることとな*

*つて、溶鋼と濡れ難くなり、又、サイアロンとモンモリロナイト族鉱物の反応により粒子間の結合を促進して強度が向上すると共に、焼結体中に一部生成したガラス層が気孔を塞ぎ使用時に溶鋼の侵入を防止する一方、耐火物と溶鋼との潤滑剤の役割をして耐蝕性の向上を図ることができる耐火物が得られ、耐蝕性、耐熱衝撃性ならびに凝固シエルによる損傷を防止するという優れた水平鑄造用の接続耐火物を形成でき、またこれにより高合金鋼の鑄造をも可能にすることができた。

〔実施例〕

本発明の連続鑄造用耐火物の供試体（試験No. 1～2）および比較の目的のための従来の耐火物の供試体（比較試験No. 1～2）を表1に示す各成分から作った。

表

1

			本発明耐火物		比較耐火物	
試験No.			1	2	1	2
組成重量%	Si_3N_4		60	55	60	70
	AlN		10	10	10	7
	Al_2O_3		10	10		8
	BN		15	15	20	15
	ベントナイト		5	10		
物性	見掛気孔率 (%)		19.8	16.2	26.2	25.5
	かさ比重		2.51	2.55	2.10	2.15
	曲げ強さ (kg/cm)		1800	2150	540	1050
試験結果	侵食量	炭素鋼	0	0	3.0	0.8
	(mm)	ステンレス鋼	0.1 以下	0.1 以下	5.0	1.5
	接触角	(度)	110	110	90	100

各供試体を次のようにして作った：まず、表1に示す各成分を同表に示す配合量で配合し、各配合物を攪拌撹潰機型の混練機を用いて混合混練し、しかる後これらの配合物に有機バインダーとしてPVAを添加し、更に混練機で均質に混練した。各混練物を油圧型の成形機を用いて220mm（外径）×190mm（内径）×15mm（厚さ）のリング形状と、20mm×20mm×120mmの棒形状とにそれぞれ1トン/ cm^2 の成形圧で各形状の成形体に成形した。ついで、これらの各成形体を窒素の非酸化性

雰囲気中1700°Cで焼結して各形状の本発明の供試体および比較供試体を作った。

(1) 供試体のうち棒形状の供試体を溶鋼に対する耐蝕性および溶鋼との接触角の測定試料に用いた。

耐蝕性を調べる溶損試験では高周波炉で炭素鋼S50Cおよびオーステナイト系ステンレス鋼SUS321(25Cr-20Ti)をそれぞれ10kg溶解し、1550°Cに保持した溶鋼中に試験片を浸漬し、1時間保持した後、試験片の溶損量を測定した。

また、接触角については高温顕微鏡により試験片のプレート上にステンレス鋼SUSを置き、1500℃に昇温し、保持し、その時の接触角を測定した。

これらの溶損試験および接触角測定結果を表1の下段に示す。溶損試験において、ステンレス鋼の場合では比較供試体の5.0～1.5mmであるのに対して、本発明の供試体では0.1mm以下で溶損量が極めて少なく、また炭素鋼の場合では本発明の供試体は全く溶損しないことがわかる。

また、接触角について、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-BN}$ 系に Al_2O_3 を含有すると接触角が大きくなり、これに更にベントナイトを添加（試験No. 1～2）すると、添加しない比較試験No. 1～2より接触角が更に大きくなることがわかる。また、試験No. 1～2の本発明供試体は比較試験No. 1～2のものと比べて気孔率が低く、強度が著しく向上することがわかる。

- (2) 供試体のうちリング形状の供試体については、このリング耐火物を水平連続鑄造の鑄型とタンデイツシュとの間にセットし、鑄型径212mm、引抜速度0.8m/分および引抜長さ75mmの条件でステンレス鋼の丸ピレットを20トン鑄込だ。その時の耐火物の凝固シエルによる侵食の程度を測定し、この結果を次の表2に示す。

表 2

	試験No.	侵食量(mm)
本発明耐火物	1	0.1
	2	0.1
比較耐火物	1	5.0
	2	2.5

上記表2から、凝固シエルによる耐火物内面の侵食深さは、比較耐火物（比較試験No. 1～2）では5.0～2.5mmとモールド端部を損傷させるほど大きなものであり、安定鑄込は不能であるのに対し、本発明の耐火物（試験No. 1～2）は侵食深さは0.1mmとわずかで鑄込上全く支障なく、鑄型も良好であり安定操作が可能であることがわかる。

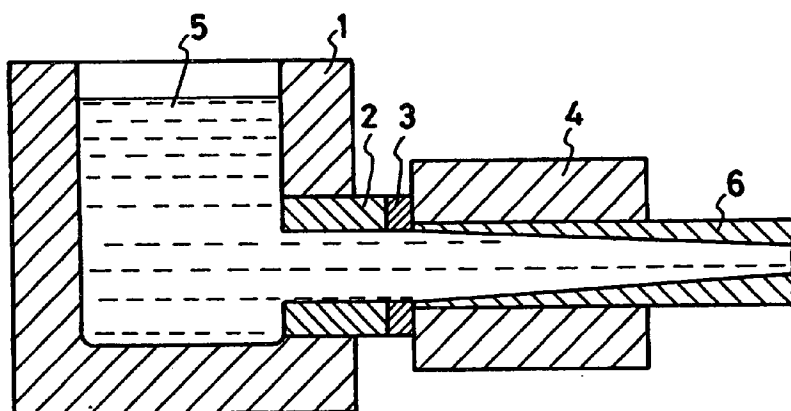
上記実施例において耐火物の形状としてリング形状のものについて説明したが、形状としては角形であつてもよく、また水平連続鑄造以外の用途、例えば従来方式の垂直型や湾曲型の連続鑄造機の鑄型に接続して使用することもできる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の耐火物が使用される水平連続鑄造設備の概略断面図である。

1……タンデイツシュ、2……フィールドノズル、3……接続耐火物、4……鑄型、5……溶鋼、6……凝固シエル。

第1図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-098053

(43)Date of publication of application : 10.04.1990

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
B01J 23/46
H01M 4/92

(21)Application number : 63-250194

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 04.10.1988

(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
ITO KUNIO
TANABE MIEKO
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) MANUFACTURE OF PLATINUM RUTHENIUM CATALYST FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a platinum ruthenium catalyst having high polarization by adding ruthenium chloride to platinum dispersion comprising chloroplatinic acid and dithionous acid to form platinum-ruthenium binary dispersion, and depositing on a conductive carbon substrate.

CONSTITUTION: Platinum dispersion is prepared by mixing chloroplatinic acid and dithionous acid in an aqueous solvent under the presence of anti-flocculating agent. Ruthenium chloride is added to the platinum dispersion to prepare platinum-ruthenium binary colloidal dispersion. The platinum-ruthenium binary dispersion keeping high dispersion of 5-30 μ m. Carbon fine powder slurry is added to the platinum-ruthenium colloidal dispersion, then the mixture is vigorously stirred. As a result, platinum ruthenium colloidal particles are deposited on the carbon fine powder, then they are filtered, dried and crushed. The platinum ruthenium catalyst supported on the fine carbon support can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-98053

⑤Int.Cl.⁵H 01 M 4/88
B 01 J 23/46
H 01 M 4/92

識別記号

K 7623-5H
Z 8017-4G
7623-5H

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭発明の名称 燃料電池用白金ルテニウム触媒の製造法

⑮特 願 昭63-250194

⑯出 願 昭63(1988)10月4日

⑰発明者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱発明者	伊 藤 邦 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発明者	田 辺 美 恵 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳発明者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉒代 理 人	弁理士 栗 野 重 孝	外 1 名	

明 細 書

1、発明の名称

燃料電池用白金ルテニウム触媒の製造法

2、特許請求の範囲

水溶媒体中に塩化白金酸と亜二チオン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)とを過酸化水素などの凝集防止剤の存在下で混合した白金分散液に、塩化ルテニウムを加えて白金とルテニウムの二元コロイド分散液を形成させ、前記白金ルテニウム二元コロイド分散液中に懸濁状態の導電性カーボンを加え、導電性カーボン基体上に白金ルテニウム二元触媒粒子を形成させることを特徴とする燃料電池用白金ルテニウム触媒の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸などを燃料とする燃料電池用燃料極触媒の製造法に関するものである。

従来の技術

従来、この種の燃料電池用電極触媒としては白

金が広く用いられている。酸素-水素燃料電池用の白金触媒の製造法として、白金コロイドを生成させることによって25Å以下の粒子径をもつ高分散された白金触媒が得られることが提案されている(特公昭61-1869号公報、特開昭64-92688号公報)。この触媒は酸素を酸化剤とする酸素電極及び水素を燃料とする水素電極触媒に対して高い性能を示す。しかし、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸などを燃料とする燃料電池用電極触媒としては分極が大きく、十分な特性は得られていなかった。そこで、第二の元素で白金を修飾し、高性能化を図る試みが多くなされている。それらのうち、比較的高い性能が得られているものに、白金ルテニウム合金、白金スズ共電着体などがある。白金ルテニウム合金は最も良い性能を示しているが、調製に高温加熱を必要とするために、触媒粒子の比表面積が低下し、均一に単体上に分散させることが困難であるという欠点がある。従って、第二元素による賦活効果はみられるが、分散が悪いため電極触媒として十分な

特性は得られていない。

発明が解決しようとする課題

このような従来の構成では、多元系触媒でありかつ平均粒径30Å以下に高分散された触媒が得られないという課題があった。

本発明はこのような課題を解決するもので、30Å以下の平均粒系を有する高度に分散された白金ルテニウム分散液と、その分散液をカーボン基体上に沈着させることによって、高い分極特性を示す白金ルテニウム触媒を製造する方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明は、水溶媒体中に塩化白金酸と亜二チオン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)とを、例えば過酸化水素などの凝集防止剤の存在下で混合した白金分散液に、塩化ルテニウムを加えて白金とルテニウムの二元コロイド分散液を形成させ、この白金ルテニウム二元コロイド分散液中に懸濁状態の導電性カーボンを加えて導電性カーボン基体上に白金ルテニウム二元

700mlに希釈し、塩化ルテニウム水溶液(10.4mg Ru/ml)50mlを滴下する。この間、溶液は褐色そして黒色にゆっくり変化し、白金及びルテニウムを含有するコロイド分散液が形成される。このようにして形成された白金ルテニウム分散液のコロイド粒子を透過電子顕微鏡で観察したところ、粒子直径が5~25Åの範囲で一様に分布していることがわかった。

上記の白金ルテニウムコロイド分散液にスラリー状の炭素微粉末(VulcanXC72R Cabot社製)5gを添加、激しく攪はんした。その結果、白金ルテニウムのコロイド粒子が炭素微粉末担体上に沈着し、これを濾過、乾燥、微粉化することによって、微粉末状の炭素担体上に担持された白金ルテニウム触媒が形成された。

透過電子顕微鏡写真により、白金ルテニウム粒子の直径は5~30Åの範囲に一様に分布していることがわかった。また、白金ルテニウムの95%が炭素担体上に担持されていた。

上記のようにして作成された白金ルテニウム触

触媒粒子を形成させることによって、燃料電池用白金ルテニウム触媒を得るものである。

作用

この製造法により、還元剤となる亜二チオン酸ナトリウムを用いて高度に分散した白金粒子上にルテニウムが沈着し、5~30Åの高い分散を保ったままの白金ルテニウム二元分散液が得られる。この高分散した白金ルテニウム微粒子を導電性カーボン基体上に沈着させることができるので、触媒粒子径5~30Åからなる高活性な白金ルテニウム触媒が得られることとなる。

実施例

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

2gの塩化白金酸を室温においてイオン交換水300mlに溶解させた。この塩化白金酸水溶液を50℃に加熱し、よく攪はんしながら過酸化水素水(31%)10mlを添加する。このとき溶液が赤みを帯びる。亜二チオン酸ナトリウム溶液(60g/l)100mlを滴下すると溶液は赤褐色に変わり、pHが低下する。これをイオン交換水で

媒のメタノール燃料極の分極特性を測定するために、上記触媒担持炭素微粉末とフッ素樹脂(PTFE)により撥水化处理した導電性炭素微粉末とを白金量2mg/cm²となるように混合し、導電性カーボンペーパーに加圧成型して試料電極基板を作成した。メタノール燃料電極の分極特性の測定は、60℃の硫酸水溶液(1.5M)とメタノール(2M)の混合溶液中で行った。その結果を第1図に示す。第1図の横軸は電流密度を示し、縦軸は標準水素電極(RHE)に対する試験極の電位を示す。本発明の触媒を用いたメタノール燃料極の分極特性を曲線Aに示す。比較のために従来法による白金のみの触媒を白金量(2mg/cm²)で塗布したメタノール燃料極の分極特性を曲線Bに示す。

第1図に示すように、本発明による白金ルテニウム触媒は、従来法による触媒と比較して、幅広い電流密度において0.2V以上分極を小さくすることができた。すなわち、分極が0.2V以上小さいということは、この電極を用いて燃料電池を構成した場合に、電池電圧が0.2V以上向上でき

るということである。

なお、本発明をその特定の実施例について詳細に説明したが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、種々の修正が可能であることは明かである。また、実施例では燃料にメタノールを用いたが、そのほかにホルムアルデヒド、ギ酸を用いても同様の傾向の性能が得られた。さらに、実施例では電解質に硫酸を用いていたが、このほかにリン酸、トリフルオルメタンスルホン酸などを用いた場合も有効であった。

発明の効果

以上のように本発明によれば、塩化白金酸と亜二チオン酸ナトリウムからなる白金分散液に塩化ルテニウムを添加する工程を設けることによって、触媒粒子径 $5\sim30\text{\AA}$ の高い分散を保持した状態で白金-ルテニウム二元分散液が得られ、さらにこれを導電性カーボン基体上に形成させることにより、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸などを燃料とする燃料電池用電極触媒として優れた分極特性を実現する製造法を提供できるという効果が得られる。

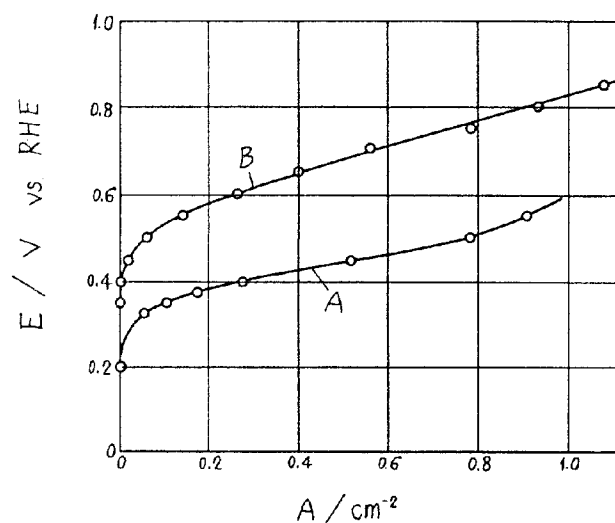
が得られる。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明によるメタノール燃料極と従来のメタノール燃料極の分極特性を比較した図である。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

第 1 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-114452

(43)Date of publication of application : 26.04.1990

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

(21)Application number : 63-266345

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1988

(72)Inventor : YANAGIHARA NOBUYUKI

ITO KUNIO

TANABE MIEKO

UCHIDA MAKOTO

(54) MANUFACTURE OF FUEL ELECTRODE CATALYST FOR LIQUID FUEL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel electrode having high performance by allowing highly dispersed carbon particulates to simultaneously bear at least two of platinum, ruthenium, and tin catalyst, and subjecting it to a heat treatment under non-oxidative atmosphere.

CONSTITUTION: A reducing agent is added little by little to a mixture water solution in which at least two of Pt compound salt, ruthenium compound salt, and tin compound salt are dissolved, and upon reducing each salt hydrogen peroxide water solution is added to prepare a colloidal dispersion liquid. Then carbon fine powder in suspension state is added to this colloidal dispersion liquid in which catalyst particles are in highly dispersed condition, and the catalyst is solely precipitated on the surface in highly dispersed condition, and the powder is subjected to heat treatment under non-oxidative atmosphere. Therefore, individually borne platinum, ruthenium, tin catalyst particles are put in sintered state, and metal atoms are dispersed into each other to be turned into alloy or a solid solution, and the activeness of the catalyst is enhanced greatly. This achieves a high performance fuel electrode for liquid fuel battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-114452

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)4月26日

H 01 M 4/88

K

7623-5H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭発明の名称 液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法

⑰特 願 昭63-266345

⑱出 願 昭63(1988)10月21日

⑲発明者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発明者	伊 藤 邦 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発明者	田 辺 美 恵 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発明者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外 1 名	

明 細 書

1、発明の名称

液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 液体燃料電池用燃料極の炭素微粒子上に高活性な合金触媒を担持させる方法であって、水溶媒体中に白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩のうち少なくとも2種類の塩を溶解させた混合水溶液に、反応可能な温度で還元剤を徐々に添加し、PHを調整した後、過酸化水素水溶液を加えて、白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上を含むコロイド分散液に、懸濁状態の炭素微粉末を加え、その後戸過、洗浄、乾燥して得られる混合触媒担持炭素微粉末を、非酸化性雰囲気下で700～1000℃の温度により熱処理する事を特徴とする液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法。

(2) 白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩が各々塩化白金酸、塩化ルテニウム、塩化錫であり、超音波分散機を用いて高分散処理さ

せながら塩化白金酸、塩化ルテニウム、塩化錫の各水溶液の状態徐々に混合する工程を有する特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法。

(3) 炭素微粒子上に白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上の触媒を担持させる工程において、超音波分散機を用いて高分散処理中の白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上を含むコロイド分散液に、懸濁状態の炭素微粉末を添加する工程を有する特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法。

(4) 白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩のうち少なくとも2種類の塩を還元させるために用いる還元剤が、亜硫酸水素ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法。

(5) 白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩のうち少なくとも2種類の塩が溶解している混合水溶液に、反応可能な温度で亜硫酸水素ナトリウム溶液を徐々に添加し、PHを調整し

た後、過酸化水素水溶液を加え、白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上を含むコロイド分散液に、懸濁状態の炭素微粉末を添加する前後の少なくとも一方で還元剤を加え、その後戸過、洗浄、乾燥して得られる混合触媒担持炭素微粉末を非酸化性雰囲気下で700～1000℃の温度により熱処理する事を特徴とする液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法。

- (6) 懸濁状態の炭素微粉末を白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上からなるコロイド分散液に加える工程の前後に用いる還元剤が亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ギ酸ナトリウム、ニチオン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ヒドラジン等の無機還元剤またはホルマリン、アルコール等の有機還元剤である特許請求の範囲第5項記載の液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジ

ン、ホルマリンなどの還元剤を用い、空気・酸素を酸化剤とする液体燃料電池に使用する燃料極触媒の製造方法に関するものである。

従来の技術

液体燃料電池には電解液としてカ性カリ水溶液を用いるアルカリ型と硫酸水溶液を用いる酸性型とがあるが、経済性を考慮すると酸化剤として空気を用いるのが一般的である。この観点から空気を用いても電解液の変質のない酸性型液体燃料電池が多く研究されている。この種の燃料電池の特性向上には、電極に用いる貴金属触媒の製造方法に関与する所が大きく、とくに炭素粒子上に貴金属触媒粒子を高分散に担持させる事が重要な技術とされている。したがって、貴金属触媒の担持法に関しても多くの研究がなされている。例えば、貴金属触媒の製造方法において、白金錯化合物を酸化剤により酸化し、酸化生成物のコロイド粒子を生成し、導電性カーボン基体上にこれを沈析した後、カーボンを戸過、水洗、乾燥する。その後カーボン基体上に沈析した酸化白金を水素により

還元させて触媒の白金粒子を高分散の状態に形成させる事が提案されている(特公昭61-1869号公報)。しかし、白金触媒単独では約10-20Å程度の微細な触媒粒子が高分散にカーボン基体上に担持されるが、白金触媒単独では液体燃料電池のメタノール極の特性が悪く、実用的でないために白金・ルテニウム2元系以上の合金触媒が多く研究されている。この白金・ルテニウム2元系触媒はリン酸型燃料電池の燃料極触媒にも検討されているが、この燃料極触媒の調製方法をそのまま液体燃料電池のメタノール極の触媒に用いる事は出来ない。

例えば、親水処理した触媒担体(炭素微粒子)を水に分散させた後に、これに塩化白金酸と塩化ルテニウム水溶液を添加した後、PHをアルカリ側に調整し、反応可能な温度でコロイド凝集防止剤(過酸化水素)を添加し、さらに還元剤を徐々に添加して得られた白金・ルテニウムの混合触媒を熱処理する事により白金・ルテニウム合金触媒を調製する方法が提案されている(特開昭63-

48761号公報)。この触媒調製方法では、触媒担体(炭素微粉末)の存在の中で白金とルテニウム触媒の均質混合、PHのアルカリ調整、還元剤による触媒塩の還元反応などを進行させるために、触媒担体(炭素微粉末)の細孔部表面に均質に沈析せず、高分散の状態に担持させる事が困難である。したがって、触媒粒子の比表面積のバラツキが大きく、液体燃料電池のメタノール極に用いても優れた特性が得られない場合がある。そこで、さらに改良を加えるために、塩化白金酸と塩化ルテニウムを含む混合水溶液に、反応可能な温度で還元剤(例えば亜硫酸水素ナトリウム)を徐々に添加し、PHを酸性側に調整した後、過酸化水素水溶液を適量加え、白金・ルテニウムからなる均質な高分散したコロイド分散液を調製した。この状態を保持している中に、触媒担体(炭素微粉末)を加える事を提案し、炭素微粒子の表面に約10-30Åの微細なバラツキの少ない白金・ルテニウム触媒を高分散した状態で形成させる事が出来た。これは透過型電子顕微鏡からも観察す

る事が出来た。しかし次の様な課題を生じた。

発明が解決しようとする課題

この様な従来の触媒製造方法では、高分散な状態で炭素微粒子の表面上に白金・ルテニウム触媒を担持しても液体燃料電池のメタノール極に使用した所、優れた特性が得られないと云う課題を有していた。前記引例の白金触媒単独の場合と殆んど同じ特性を示した。この触媒をX線回折法で調査すると白金とルテニウムのピークが現われ、炭素微粒子表面上で白金とルテニウムが単独で存在している事が判明した。しかもCO吸着法で触媒の粒子径を測定すると約10~20Å程度の粒子径を示し、単独で非常に高分散化している事がわかった。この様に白金化合物塩とルテニウム化合物塩を同時に混合した状態で、触媒を炭素微粒子上に担持させると両者が凝集せず、単独で微粒子の状態で触媒が担持される事に着目し、この触媒調整法に加えて、この高分散した状態において非酸化性雰囲気中で熱処理する事によって、白金とルテニウムの合金化が促進し、高活性になると考え

粉末を、非酸化性雰囲気中で700~1000℃の温度により熱処理する液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法である。また、この製造工程において、超音波分散機を用いて、高分散処理しながら、白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩のうち2種以上を各々混合する工程、あるいは同じく超音波分散機を用いて高分散処理中の白金、ルテニウム、錫のうち2種以上からなるコロイド分散液中に懸濁状態の炭素微粉末を添加する工程を有する液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法を得るものである。

つぎの発明として、白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩のうち少なくとも2種類の塩が溶解している混合水溶液に、反応可能な温度で亜硫酸水素ナトリウム溶液を徐々に添加し、PHを調整した後、過酸化水素水溶液を加え、白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上からなるコロイド分散液に懸濁状態の炭素微粉末を添加する前後の少なくとも一方で還元剤を加え、その後戸過、洗浄、乾燥して得られる混合触媒担持炭素微粉末

た。

本発明は、この様な課題を解決するもので、とくに、炭素微粒子表面上に白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上からなる混合触媒のコロイド分散液中に、懸濁状態の炭素微粉末を加え、混合触媒を高分散に沈析させた後、非酸化性雰囲気中で熱処理して混合触媒を合金化させ、高活性な触媒が担持される工程を有する液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法を得ることを目的とするものである。

課題を解決するための手段

上記の目的達成のために、本発明は液体燃料電池用燃料極の炭素微粒子上に高活性な貴金属系合金触媒を担持する方法において、水溶液媒体中に白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩の少なくとも2種類の塩を溶解させた混合水溶液に、反応可能な温度で還元剤を徐々に添加し、PHを調整した後、過酸化水素水溶液を加えて、白金、ルテニウム、錫のうち2種類以上を含むコロイド分散液中に懸濁状態の炭素微粉末を加え、その後戸過、洗浄、乾燥して得られる混合触媒担持炭素微

を非酸化性雰囲気中で700~1000℃の温度により熱処理する液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法であり、この製造工程中に用いる還元剤が亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ギ酸ナトリウム、ニチオン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ヒドラジンの様な無機還元剤またはホルマリン、アルコールの様な有機還元剤である液体燃料電池用燃料極触媒の製造方法を得るものである。

作用

このような燃料極触媒の製造方法により、白金化合物、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩の少なくとも2種類の塩を溶解させた混合水溶液に還元剤を徐々に加え、各々の塩を還元状態にした後過酸化水素水溶液を加えて、白金、ルテニウム、錫の2種以上からなるコロイド分散液を調製する工程(I)と、触媒粒子が高分散状態にあるコロイド分散液中に懸濁状態の炭素微粉末を加え、炭素微粒子の表面に高分散の状態で触媒を単独に沈析させる工程(II)と、この高分散に触媒を担持した炭素微

粉末を非酸化性雰囲気中で熱処理する事(Ⅲ)により、高分散状態で単独で担持していた白金、ルテニウム、錫触媒粒子が焼結状態になり、白金、ルテニウム、錫原子が接触した状態で相互に各金属原子が拡散し合って合金化し、あるいは固溶体を形成して触媒の活性が大きく向上する。白金-ルテニウム、白金-錫、ルテニウム-錫、白金-ルテニウム-錫系触媒は各々単独よりも触媒活性が高い事も知られている。この様に炭素微粒子上において高分散した状態で熱処理する過程で触媒が高活性を示し、液体燃料電池用燃料極の特性を大きく向上させる事となる。

実施例

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

市販の炭素微粉末(アセチレン・ブラック、カーボン・ブラック、活性炭など)を硝酸水溶液などに浸漬し、親水化処理した後、この炭素微粉末を洗浄、乾燥して触媒担持用カーボン担体とした。つぎに、市販の塩化白金酸(H_2PtCl_6) 10gを

とし、導電性のカーボンペーパーを介して加圧、塗着し、乾燥して電極基板とした。この電極基板にリードを取り付け、メタノール極を形成した。このメタノール極の単極電位特性を評価するために、水素標準電極と組み合わせ、水素極電位に対するメタノール極の単極電位を測定した。本実施例1で製作したメタノール極をAとする。

実施例 2

市販の塩化白金酸(H_2PtCl_6) 10gを1ℓの水に溶解させた溶液中に12g/ℓ濃度の塩化ルテニウム(RuCl_3)水溶液1ℓを超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加え、つぎにこの混合溶液中に亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)の100g/ℓ水溶液100mlを徐々に且つ連続的に加え、カ性ソーダ(NaOH)水溶液などでPHを4〜6に調整し30vol%過酸化水素(H_2O_2)水溶液を必要量の10倍以上の100mlを加え、白金とルテニウムのコロイド分散液を形成させ、この分散液にあらかじめ超音波分散機で水と炭素微粉末50gを高分散処理した懸濁状

1ℓの水に溶解させた溶液中に12g/ℓ濃度の塩化ルテニウム(RuCl_3)水溶液1ℓを徐々に加え混合溶液を作った。つぎにこの混合溶液中に亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)の100g/ℓ水溶液100mlを徐々に且つ連続的に加え、カ性ソーダ(NaOH)水溶液などでPHを4〜6に調整し、30vol%過酸化水素(H_2O_2)水溶液を必要量の10倍以上の100mlを加え、白金とルテニウムのコロイド分散液を形成させた。この分散液にあらかじめ超音波分散機で水と炭素微粉末50gを高分散処理した懸濁状の炭素微粉末(例えばキャボット社製BP-2000、カーボン・ブラック)を加え、白金・ルテニウム触媒を炭素微粒子上に沈析させた。つぎにこれを尹過・洗浄・乾燥して得られた白金・ルテニウム混合触媒担持炭素微粉末を非酸化性雰囲気、例えば真空中で約800℃の温度により熱処理し、触媒の合金化あるいは固溶体化を一層促進させた。この白金・ルテニウム合金触媒担持炭素微粉末にフッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン)の分散液を加えてペースト状

の炭素微粉末(キャボット社製BP-2000、カーボン・ブラック)を超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加え、白金・ルテニウム触媒を炭素微粒子上に沈析させた。以下の製造工程は実施例1と全く同じ製造方法でメタノール極を形成し、メタノール極の単極電位を測定した。本実施例2で製作したメタノール極をBとする。

実施例 3

市販の塩化白金酸(H_2PtCl_6) 10gを1ℓの水に溶解させた溶液中に1g/ℓ濃度の塩化錫(SnCl_2)水溶液1ℓを超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加える製造工程と、白金と錫の混合触媒担持微粉末を約800℃の温度で熱処理する雰囲気条件が窒素ガス中である製造工程以外は全く実施例1と同じ製造方法で、メタノール極を形成し、メタノール極の単極電位を測定した。本実施例3で製作したメタノール極をCとする。

実施例 4

市販の塩化ルテニウム(RuCl_3) 12gを1ℓ

の水で溶解させた溶液中に1 g/l濃度の塩化錫(SnCl_2) 水溶液1 lを超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加える製造工程と、ルテニウムと錫の混合触媒担持微粉末を約800℃の温度で熱処理する雰囲気条件が2~10%の水素ガスを含むアルゴンガス中である製造工程以外は全く実施例1と同じ製造方法でメタノール極を形成し、メタノール極の単極電位を測定した。本実施例4で製作したメタノール極をDとする。

実施例5

市販の塩化白金酸(H_2PtCl_6) 10 gを1 lの水に溶解させた溶液中に12 g/l濃度の塩化ルテニウム(RuCl_3) 水溶液1 lと2 g/l濃度の塩化錫(SnCl_2) 水溶液1 lを超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加え、混合触媒を形成させる製造工程以外は実施例2と同じ製造方法でメタノール極を形成し、メタノール極の単極電位を測定した。本実施例5で製作したメタノール極をEとする。

実施例6

たメタノール極をFとする。

実施例7

市販の塩化白金酸(H_2PtCl_6) 10 gを1 lの水に溶解させた溶液中に12 g/l濃度の塩化ルテニウム(RuCl_3) 水溶液1 lと2 g/l濃度の塩化錫(SnCl_2) 水溶液1 lを超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加える製造工程と白金、ルテニウム、錫のコロイド分散液を形成させた後、この分散液にあらかじめ超音波分散機で水と炭素微粉末50 gを超音波処理した懸濁状態の炭素微粉末(キャボット社製BP-2000カーボンブラック)を超音波分散機を用いて超音波分散処理をしながら徐々に加え、さらに有機還元剤であるホルマリン溶液を適量添加させ白金・ルテニウム・錫触媒を炭素微粒子上に沈析させる工程以外は全く実施例1と同じ製造方法でメタノール極を形成し、メタノール極の単極電位を測定した。本実施例7で製作したメタノール極をGとする。

比較例

市販の塩化白金酸(H_2PtCl_6) 10 gを1 lの水に溶解させた溶液中に12 g/l濃度の塩化ルテニウム(RuCl_3) 水溶液1 lを超音波分散機を用いて超音波処理をしながら徐々に加え、つぎにこの混合溶液中に亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)の100 g/l水溶液100 mlを徐々に且つ連続的に加え、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)水溶液などでPHを4~6に調整し、30 vol%過酸化水素(H_2O_2)水溶液を必要量の10倍以上の100 mlを加え、白金とルテニウムのコロイド分散液を形成させた後に無機還元剤であるギ酸ナトリウム水溶液(濃度100 g/l)を100 ml程加えた後、この分散液にあらかじめ超音波分散機で水と炭素微粉末50 gを高分散処理した懸濁状態の炭素微粉末(キャボット社製BP-2000カーボンブラック)を超音波分散機を用いて超音波処理をしながら徐々に加え、白金・ルテニウム触媒を炭素微粒子上に沈析させる製造工程以後は実施例1と同じ製造方法でメタノール極を形成し、メタノール極の単極電位を測定した。本実施例6で製作し

実施例1, 2, 3, 4, 5, 6, 7の製造方法において、各触媒を担持した炭素微粉末を非酸化性雰囲気中での熱処理を実施せず、未熱処理の状態でメタノール極を製造し、比較例とした。この比較例としてのメタノール極をa, b, c, d, e, f, gとする。したがって、熱処理工程以外はすべて実施例1, 2, 3, 4, 5, 6, 7の製造方法と同じである。

本実施例と比較例のメタノール極の特性を表1に示す。測定条件として、2 M H_2SO_4 水溶液の電解液、メタノール濃度1.6 M、作動温度60℃、電流密度60 ma/cm²におけるメタノール極の電位である。但し、メタノール極の電位はすべてIRフリーで表示したものである。

(以下 余 白)

表 1

本 実 施 例		比 較 例	
A	0.37 V	a	0.41 V
B	0.35 V	b	0.39 V
C	0.38 V	c	0.43 V
D	0.39 V	d	0.44 V
E	0.34 V	e	0.38 V
F	0.35 V	f	0.38 V
G	0.34 V	g	0.38 V

表 1 より、本発明のメタノール極の特性は 0.34～0.39 V に対して、従来のメタノール極の特性は 0.38～0.44 V である。この電位はすべて標準水素電極電位に対する相対電圧であるから、電位が小さい程優れた電極と云う事になる。したがって、本発明の A・B・C・D・E・F・G は従来の a・b・c・d・e・f・g より

溶液中に溶出し、担持率が低下している事からも裏付けされる。

本実施例 A・B・C・D・E・F・G 中においてもメタノール極電位、寿命にも差を生じている。例えば A と B を比較すると、A より B の方が電位、寿命共優れている。触媒同志の混合時、混合触媒と炭素微粉末との混合時に高分散処理の工程を導入する事によって炭素微粒子の表面に高分散で担持されるため、触媒の活性と耐久性がより向上していると考えられる。つぎに、C・D と E を比較すると C・D より E の方が電位、寿命共優れている。白金・錫系あるいはルテニウム・錫系の様な 2 元系触媒よりは白金・ルテニウム・錫系からなる 3 元系触媒の方が触媒活性が高く、耐久性も向上するために、メタノール極の電位も優れ、寿命も伸長している。一方、B と F 及び E と G を比較しても B と F および E と G における両者間の電位に大差はないが、寿命において F と G の方が B と E より優れている。これは触媒を炭素微粒子表面に沈析させる前後に無機系あるいは有機系還元剤

0.03～0.05 V 程特性が優れている。本発明では触媒の調製方法によって、電位範囲を生じているが、従来例と比較してすべて特性が向上しており、熱処理効果が大きい事がわかる。また、本発明のメタノール極 A・B・C・D・E・F・G と従来のメタノール極 a・b・c・d・e・f・g を各々 60℃ の温度で寿命試験を行なった。電池密度 60 ma/cd で連続的に 5000 時間動作した後の電位 E_1 と初期電位 E_0 を測定し、その劣化率 $\frac{E_0 - E_1}{E_0} \times 100$ をもって比較した。従来品の劣化率は 10～20% あったのに対して本発明品の劣化率は 1～3% 程度であり、本発明品は耐久性の優れた長寿命の電極である事がわかる。本発明で見られる様に 700～1000℃ の温度により非酸化性雰囲気中で熱処理する事により、各金属粒子間でさらに合金化が進み、耐久性が増加したものと考えられる。これに対し、従来例では触媒粒子が部分的にしか合金化せず、単独の状態で存在しているので、触媒自体の活性も低く、触媒の耐食性もよくない。これは触媒の一部が電

を添加する事で、さらに触媒粒子間の接触・固溶体化、合金化しやすい状態で熱処理するために、より強固に結合し合い、F と G の方が触媒の機械的強度が高く、脱落現象も殆んど見られなく、メタノール極の劣化率も 1% 程度と低い値を示している。

この様に、白金、ルテニウム、錫系触媒を少なくとも 2 種以上を同時に混合して触媒を調製する場合、触媒の製造工程が簡易となり、触媒製造コストの低減が可能となると共に、メタノール極の性能が大きく向上する。

本実施例の中で熱処理温度の一例として 800℃ を選択したが、700℃～1000℃ の範囲が適切である。熱示差分析法によって、触媒粒子の合金化あるいは固溶体化が非酸化性雰囲気中において 700～1000℃ の範囲内で進行する事を確認している。なお 700℃ よりも低温では触媒粒子の合金化が進行せず、逆に 1000℃ よりも高温では触媒粒子の凝集が促進して触媒の活性が低下する。触媒の活性を最も高く保持するために

はこの範囲内が最適である。不活性ガス雰囲気中では数%の水素ガスを含有する事が望ましい。やや還元性雰囲気にして酸化を抑制するとよい。

また、本実施例の中では白金化合物塩、ルテニウム化合物塩、錫化合物塩の一例として塩化白金酸、塩化ルテニウム、塩化錫を選んだが、他の各種化合物塩を選択しても酸化、還元されやすい材料であれば、同様な効果が期待できる。

一方、触媒調製中に還元剤の一例としてギ酸ナトリウム、ホルマリンを選択したが、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ニチオン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ヒドラジンの様な無機還元剤またはアルコールの様な有機還元剤なども有効に働く。

本実施例では液体燃料電池用電極の一例としてメタノール燃料極を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリン燃料極に適用することも可能である。

発明の効果

以上の様に、本発明によれば高分散に炭素微粒子上に白金、ルテニウム、錫触媒の少なくとも2

種類以上を同時に担持させ、非酸化性雰囲気中で700～900℃の温度により熱処理を施す事によって、高性能な燃料極を作る事が可能となると共に触媒製造工程も簡易化され、製造コストの低減化を図る事ができる液体燃料電池電極用触媒の製造方法を提供できると云う効果が得られる。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-148657

(43)Date of publication of application : 07.06.1990

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/04

(21)Application number : 63-302887

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 30.11.1988

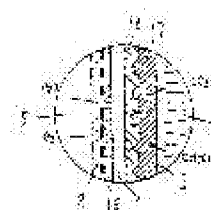
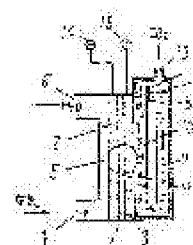
(72)Inventor : YANAGIHARA NOBUYUKI
ITO KUNIO
UCHIDA MAKOTO
TANABE MIEKO

(54) ALCOHOLIC FUEL BATTERY AND OPERATING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the safety and maintain the high voltage even at the high current density and reduce the demand of the auxiliary machine and reduce the lower of the battery performance at the time of generating electricity for a long time with the high efficiency by forming a fuel electrode with a catalyzer layer for storing the electrolyte and a water repellent layer for exhausting the reaction product gas, and circulating the alcoholic fuel aqueous solution.

CONSTITUTION: A fuel electrode 3 consists of a catalyzer layer 18 for storing the electrolyte and a water repellent layer 17 for exhausting the reaction product gas, and the catalyzer layer 18 contacts to the cation exchange membrane 1 side the water repellent layer 17 is located at the alcoholic fuel aqueous solution 7 side. The fuel electrode also comprise an alcoholic fuel aqueous container 8 for communicating a fuel electrode solution chamber 10 and an external passage so that the alcoholic fuel aqueous solution can circulate through them, and is formed so that the alcoholic fuel is circulated through the fuel electrode solution chamber 8 of each cell by the ascending work of the reaction product gas 9. Thereby, since the alcoholic fuel aqueous solution 7 which does not include the electrolyte is circulated to be supplied into the solution chamber 10 of the fuel electrode 3, even if the liquid spill to the outside is generated, the peripheral equipment is not



damaged, and safety during the operation is sharply improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-148657

⑤Int. Cl.⁵H 01 M 8/02
4/86
8/04

識別記号

E 7623-5H
M 7623-5H
L 7623-5H

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)6月7日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑥発明の名称 アルコール燃料電池及びその作動方法

②特 願 昭63-302887

②出 願 昭63(1988)11月30日

⑦発明者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦発明者	伊 藤 邦 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦発明者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦発明者	田 辺 美 恵 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑦代理人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

アルコール燃料電池及び作動方法

2. 特許請求の範囲

(1) 陽イオン交換膜1を介して空気(酸素)極2と燃料極3を対向配置したアルコール燃料電池であって、上記燃料極3は電解質を貯蔵する触媒層18と反応生成ガスを排出する撥水層17とからなり、上記触媒層18は陽イオン交換膜1側に接し、撥水層17はアルコール燃料水溶液7側に配置され、上記アルコール燃料水溶液7が燃料極液室10と外部流路を通過して循環できるように連通するアルコール燃料容器8を具備し、気泡状反応生成ガス9の上昇作用によってアルコール燃料を各単電池の燃料極液室10内を通して循環供給する様に構成した事を特徴とするアルコール燃料電池。

(2) 燃料極液室10と外部流路を通過して循環できるように連通するアルコール燃料容器8において、上記燃料極3で反応した生成ガス9が燃料

極液室10内を上昇しやすいようにアルコール燃料水溶液7の排出口11である先端開口部が排出液面12よりも上部に配置されている特許請求の範囲第1項記載のアルコール燃料電池。

(3) 燃料極3で反応生成したガス9の上記燃料極液室10内での上昇作用と併せて燃料電池本体外部より気体24を燃料極液室10内に気泡状態で供給し、アルコール燃料水溶液7の循環を助長する気体供給装置23を備えている特許請求の範囲第1項記載のアルコール燃料電池。

(4) 陽イオン交換膜1を介して空気(酸素)極2と燃料極3を対向配置したアルコール燃料電池であって、上記燃料極3は電解質を貯蔵する触媒層18と反応生成ガス9を排出する撥水層17とからなり、上記触媒層18は陽イオン交換膜1側に接し、撥水層17はアルコール燃料水溶液7側に配置され、アルコール燃料水溶液7が燃料極液室10と外部流路を通過して循環できるように連通するアルコール燃料水溶液容器8を備え、さらにアルコール燃料電池本体とア

アルコール燃料水溶液容器8との間に直列あるいは並列にアルコール燃料水溶液供給装置25を設け、アルコール燃料の強制循環作用を併用してアルコール燃料を各単電池燃料極液室10内に供給するよう構成した事を特徴とするアルコール燃料電池。

- (5) 陽イオン交換膜1を介して空気(酸素)極2と燃料極3を対向配置したアルコール燃料電池の作動方法であって、上記燃料極3は電解質を貯蔵する触媒層18と反応生成ガスを排出する撥水層17とからなり、上記撥水層17はアルコール燃料水溶液7側にあり、反応生成ガスは撥水層17を通過してアルコール燃料水溶液7内に気泡状9で放出され、この気泡状反応生成ガス9の上昇作用によって、アルコール燃料水溶液7を循環させて各単電池燃料極液室10内にアルコール燃料を供給する事を特徴とするアルコール燃料電池の作動方法。
- (6) 燃料極3でアルコール燃料の反応によって生成したガス9の燃料極液室10内で上昇する作

動による燃料極液室10内に供給する事を特徴とするアルコール燃料電池の作動方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は液体燃料としてアルコールを用い、空気、酸素を酸化剤とするアルコール燃料電池及びその作動方法の改良に関するものである。

従来の技術

従来、アルコール燃料電池には電解液として酸性カリ水溶液を用いるアルカリ型と、硫酸水溶液を用いる酸性型とがあるが、アルコール燃料の反応生成物である炭酸ガスが電解液と反応しない酸性型アルコール燃料電池が多く研究されている。この酸性型アルコール燃料電池へのアルコール燃料の供給には燃料溶解電解液(アノライト)をアルコール燃料電池の各液室内を通して循環させ、これと連通する燃料溶解電解液タンク内にはアルコール燃料タンクより消費量に応じてアルコール燃料を供給する燃料溶解電解液循環型方式と燃料溶解電解液(アノライト)をアルコール燃料電池

用と、燃料電池本体外部より気体を燃料極液室10内に気泡状態24で供給し、アルコール燃料水溶液7の循環を助長する作用とを併用して、各単電池の燃料極液室10内にアルコール燃料水溶液を供給する特許請求の範囲第5項記載のアルコール燃料電池の作動方法。

- (7) 陽イオン交換膜1を介して空気(酸素)極2と燃料極3を対向配置したアルコール燃料電池の作動方法であって、上記燃料極3は電解質を貯蔵する触媒層18と反応生成ガスを排出する撥水層17とからなり、上記撥水層17はアルコール燃料水溶液7側にあり、上記反応生成ガスは撥水層17を通過してアルコール燃料水溶液7内に気泡状態で放出され、燃料極液室10内における上記反応生成ガス9の上昇作用と、燃料電池本体とアルコール燃料水溶液容器8間に直列あるいは並列に配置されたアルコール燃料水溶液供給装置を連続的あるいは間欠的に動作させるアルコール燃料水溶液7の循環作用とを併用してアルコール燃料を各単電池燃料極液室

の各液室内に充填させ、消費量に応じてアルコール燃料タンクよりアルコール燃料を各単電池液室内に直接供給する燃料溶解電解液静止型方式とがある。前者は電解液として硫酸水溶液を用いるため、各単電池を積層した場合、各単電池内下部に設けてある燃料溶解電解液の供給通路を通しての液短絡が発生し、燃料電池の性能低下を引起す。また電解液の腐食性が強く電解液循環ポンプの故障が多く、燃料電池への損傷も大きいという課題があった。後者は各単電池を独立に組立てているために、電解液による短絡現象は防止できるが、各単電池のアルコール燃料消費量が同じでなく、また均一にアルコール燃料を各単電池液室内に供給する事が困難であり、アルコール燃料電池を安定した状態で、長時間作動させる事が出来ないという課題があった。

この課題を解決するために、さらに燃料極における生成ガスのリフト効果により各単電池毎に燃料溶解電解液(アノライト)を循環させ、アルコール燃料電池が各単電池毎に燃料溶解電解液(ア

ノライト)が独立し、電解液による短絡を防止する事が提案されている(特開昭61-271753号公報)。また燃料電池内に燃料溶解電解液(アノライト)溜を設け、この燃料溶解電解液(アノライト)中の燃料濃度を検出してアルコール燃料を適量燃料溶解電解液(アノライト)中に供給し、さらに十分攪拌し各単電池内に供給すると云う提案もあるが、複雑な操作が必要と考えられる(特開昭62-229770号公報)。

発明が解決しようとする課題

この様な従来の構成ではアルコール燃料電池の各単電池液室内にあるアルコール燃料溶解電解液(アルコール溶解硫酸水溶液)を反応生成ガスによって循環させるために腐食性の強い硫酸水溶液が外部に漏出・飛散する場合があります、安全性の点及び他の機器を腐食させる事などが課題となる。また、アルコール燃料電池の各単電池液室内にある硫酸水溶液の濃度(比重)の関係から反応生成ガスの上昇速度が必ずしも早くなく、高い電流密度を取り出す場合にはアルコール燃料の供給不足

併設し、連続的あるいは間欠的に動作させて特性の優れたしかも安全性の高いアルコール燃料電池及び作動方法を得ることを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために、本発明は陽イオン交換膜1を介して空気(酸素)極2と燃料極3を対向配置したアルコール燃料電池において、上記燃料極3は電解質を貯蔵する触媒層18と反応生成ガスを排出する撥水層17とからなり、触媒層18は陽イオン交換膜1側に接し、撥水層17はアルコール燃料水溶液7側に配置され、上記アルコール燃料水溶液7が燃料極液室10と外部流路(矢印方向)を通して循環できるように連通するアルコール燃料水溶液容器8を備え、反応生成ガス9の上昇作用によってアルコール燃料を各単電池の燃料極液室8内を通して循環させる構成とその作動方法を得るものである。

これに付随して上記燃料極3で反応した生成ガス9が燃料極液室10内を上昇しやすい様にアルコール燃料水溶液7の排出口11である先端開口

を起こす単電池が発生し、燃料電池の寿命を短縮する。

一方、アルコール燃料を溶解した電解液を燃料電池液室内の燃料極の触媒に接触する様に供給するために、アルコール燃料が空気(酸素)極にも接触し、空気(酸素)極の電位を下げる方向に作用し、その量が多くなればなる程空気(酸素)極の性能は低下する。したがって、非常に正確なアルコール燃料濃度の制御が必要となり、複雑なアルコール燃料の供給システムが付加されコストアップにつながるなどの課題も有している。

そこで、腐食性のない、安全性の高いアルコール燃料水溶液のみを反応生成ガスによって循環させる事に着目し、燃料極3の構成を触媒層と撥水層の2層とし、反応生成ガスを撥水層側より放出させ、この反応生成ガスの上昇作用によって、アルコール燃料が燃料電池の各燃料極液室内を流れて循環する構成とし、さらにこの反応生成ガスの上昇作用をより促進するための補助手段として、気体供給装置、アルコール燃料水溶液供給装置を

部が排出液面12より上部に配置され、しかもアルコール燃料水溶液7の循環を補助する作用を有する気体供給装置23を備える構成と、その作動方法を得るものである。

つぎの発明として、上記燃料極液室10内での反応生成ガス9の上昇作用とさらにアルコール燃料電池本体とアルコール燃料水溶液容器8間で直列あるいは並列にアルコール燃料水溶液供給装置24を備え、アルコール燃料の強制循環作用を併用した構成と、その作動方法を得るものである。

作 用

このような構成および作動方法により、電解液を含まないアルコール燃料水溶液のみを燃料極の液室内に循環供給させるため、仮に外部に液漏れしても周辺機器の損傷(電解液による腐食)がなく、作動中の安全性が非常に高くなる。

また、アルコール燃料水溶液の比重が酸性電解液(アノライト)より小さいため、反応生成ガスの上昇作用の効果が大きく、負荷に追従して均一な分布でアルコール燃料が供給される。

燃料極では燃料極の撥水層側にアルコール燃料を供給するために、アルコール濃度をきびしく規制する必要がないので、燃料濃度の調整が非常に容易となる。とくに高負荷を取り出す場合はアルコール燃料供給の補助手段として空気ポンプ、液体供給ポンプなどを配置する事によりアルコール燃料の供給をより効率よく進行させる作用を持っている。高負荷でも各単電池の中に均一にアルコール燃料が供給されるため、燃料電池を積層した場合の電池特性および電池寿命が伸長させる作用がある。

自然循環供給方式と併用して補助装置を用いて連続的あるいは間欠的に作動させるため補機の消費電力も少なく、燃料消費量を軽減させると共に電池性能や信頼性を向上することが出来ることとなる。

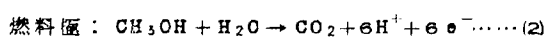
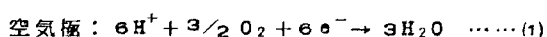
実施例

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

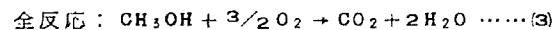
実施例 1

アルコール燃料電池を構成する燃料極と空気極

料はその消費量に応じてアルコール燃料注液口 13 より補給される。空気極 2 は⊕端子 14、燃料極 3 には⊖端子 15 が取り付けられている。つぎに第 2 図に示す様に空気極 2 の中には導電性多孔質基体（カーボンペーパー）16 を介して撥水処理した白金触媒担持炭素材料からなり、燃料極 3 は撥水層 17 と触媒層 18 からなり、触媒層 18 には白金-ルテニウム触媒が担持された炭素材料からなり、陽イオン交換膜 1 側に密着している。燃料極 3 の撥水層 17 はアルコール燃料水溶液 7 側に配置されている。このような構成により、アルコール燃料電池の燃料極液室 10 と連通するアルコール燃料水溶液容器 8 内のアルコール燃料が両者間を矢印の方向に循環しながら、アルコール燃料とガス室 6 中の酸素（空気）が電気化学的反応をおこし、次の反応式に従って発電する事が出来る。本実施例ではアルコール燃料としてメタノールを用いた。



をその 1 例として特公昭 63-116794 号公報を参考に製造した。その空気極と燃料極を陽イオン交換膜（デュボン社製ナフィオン膜）を介して使用したアルコール燃料電池の構成を第 1 図に示す。また、燃料極の拡大構成部分を第 2 図に示す。第 1 図において、陽イオン交換膜 1 を介して空気極 2 と燃料極 3 が配置され、酸化剤である空気は空気供給口 4 より入り、ガス室 6 を通って、空気排出口 6 より排出される。一方、還元剤であるアルコール燃料は水と混合され、アルコール燃料水溶液 7 としてアルコール燃料水溶液容器 8 内に貯蔵され、アルコール燃料が反応して生成したガス（主に炭酸ガス）9 は燃料極液室 10 内を上昇して、アルコール燃料水溶液 7 の排出口 11 より、アルコール燃料水溶液 7 と共に排出される。この反応生成ガス 9 が燃料極液室 10 内を上昇しやすい様に排出口 11 である先端開口部が排出液面 12 より上部に配置されている。この排出口より出て来たアルコール燃料水溶液は再びアルコール燃料水溶液容器 8 に還流される。アルコール燃



(2)、(3)式からわかるように、反応生成物である炭酸ガスが、燃料極 13 の撥水層 17 を通って気泡状態 9 となってアルコール燃料水溶液 7 中に放出され、その気泡状態 9 の炭酸ガスが上昇する時、アルコール燃料も移動し、負荷に応じたアルコール燃料の循環が出来る。とくに比重の小さいアルコール燃料水溶液中であるから燃料極液室 10 内を均一な分布で、しかも大きな上昇速度で循環する事が出来る。

実施例 2

実施例 1 と同じ製法による空気極 2 と燃料極 3 を用い、両電極間に陽イオン交換膜 1（デュボン社製ナフィオン膜）を介して構成したアルコール燃料電池の積層型構成の概念図を第 3 図に示す。また、積層電池の拡大構成部分を第 4 図に示す。第 3 図において、還元剤であるアルコール燃料を含むアルコール燃料水溶液 7 を貯蔵するアルコール燃料水溶液容器 8 が積層燃料電池本体 19 の各単電池燃料極液室 10 とアルコール燃料水溶液分

配口20と排出口11を介して連通し、反応生成ガス9の上昇作用によってアルコール燃料が各単電池燃料極液室10内を通過して循環しやすい様に各単電池の排出口11である先端開口部が排出液面12より上部に配置されている。この排出口11より出て来たアルコール燃料水溶液7は再びアルコール燃料水溶液容器8に還流される。アルコール燃料の消費量に応じて、アルコール燃料は注液口13より補給される。酸化剤である空気は燃料電池側面窓より供給され、反対側の側面窓及び上面窓より排出されるような構成とした。つぎに第4図に示すように左側から空気極2、陽イオン交換膜1、燃料極3、液室10、分離板21、ガス(空気)室5、空気極2、陽イオン交換膜1の順序に構成一体化されている。このような構成により、積層型アルコール燃料電池の各単電池燃料極液室10と連通するアルコール燃料水溶液容器8(例えばコ字型状の容器)内のアルコール燃料が両者間を矢印の方向に循環しながらアルコール燃料とガス室5中の空気(酸素)が電気化学的反

アルコール燃料電池を第6図に示す。第6図よりコ字型アルコール燃料水溶液容器8の下部付近で2分する容器間に直列にアルコール燃料水溶液供給装置25(液ポンプ)を配置したものである。この構成により、燃料極液室10内の反応生成ガスである気泡9の上昇作用と液ポンプ25の駆動によるアルコール燃料水溶液7の循環作用の併用によって、各単電池燃料極液室10内にアルコール燃料水溶液7を供給する構成と作動方法である。この構成及び作動方法以外はすべて実施例2と同じものである。

実施例5

実施例1と同じ製法による空気極2と燃料極3を用い、両電極間に陽イオン交換膜1(デュボン社製ナフィオン膜)を介して構成した積層型アルコール燃料電池を第7図に示す。第7図よりコ字型アルコール燃料水溶液容器8の下部付近に2分する容器内にアルコール燃料水溶液流路26と並列に同供給装置であるアルコール燃料水溶液供給ポンプ25を配置したものである。

をおとし、負荷を連続的に取り出す事ができる。

実施例3

実施例1と同じ製法による空気極2と燃料極3を用い、両電極間に陽イオン交換膜1(デュボン社製ナフィオン膜)を介して構成した積層型アルコール燃料電池を第5図に示す。第5図より積層型アルコール燃料電池の各単電池燃料極液室10内に気体供給装置(空気供給ポンプ)23の駆動によって気泡24を供給するために、燃料極液室10内に向って気泡供給口を有する分岐管22をコ字型アルコール燃料水溶液容器8の底部付近に設け、反応生成ガスである気泡9と併用して、各単電池燃料極液室10内にアルコール燃料水溶液7を供給する構成と作動方法である。この構成及び作動方法以外は、すべて実施例2と同じ構成によるものである。

実施例4

実施例1と同じ製法による空気極2と燃料極を用い、両電極間に陽イオン交換膜1(デュボン社製ナフィオン膜)を介して構成した積層型アル

この構成により燃料極液室10内の反応生成ガスである気泡9の上昇作用とアルコール燃料水溶液供給ポンプ25の駆動によるアルコール燃料水溶液7の循環作用の併用あるいは単独によって、各単電池燃料極液室10内にアルコール燃料水溶液7を供給する構成と作動方法である。

燃料電池から取り出す負荷が大きい場合はとくにアルコール燃料水溶液供給ポンプ25の駆動を併用し、アルコール燃料の供給量を増加させ、低負荷の時はアルコール燃料水溶液供給ポンプ25の駆動を停止し、負荷以外の消費電力を減少させる。アルコール燃料水溶液供給ポンプ25の代わりに、第8図に示すような羽根式回転駆動装置25'の様な装置でも同じ効果が得られる。この構成及び作動方法以外は、すべて実施例2と同じものである。

実施例2～5に関して図面に記載しているようなコ字型のアルコール燃料水溶液容器を用いているが、要はアルコール燃料電池の燃料極液室内をアルコール燃料が循環しやすい構造のものが好ま

しい。燃料電池燃料極液室10内の下部から供給されるアルコール燃料の流路は燃料電池本体内であってもよい。即ち分岐状のアルコール燃料水溶液流通管であってもよい。

比較例

比較例として従来型燃料電池を第9図に示す。第9図のa-a'断面を第10図に示す。第9図において、燃料電池本体27と隔壁28、28'の間にアノライト流路29、29'を設け、アノライトは電池枠30の低面部より矢印方向に流れ、アノライト排出孔31より排出され、排出孔31はアノライト液面32よりは高い位置に配置され、アルコール燃料は燃料供給路33、33'より燃料電池液室内に供給される。アノライトは矢印の方向に循環されながら、燃料極にアルコール燃料が供給される構成となっている。

第10図において電池枠の中に液室34、燃料極35、陽イオン交換膜36、空気極37よりなる構成のものである。燃料極は炭素粉末に白金触媒が担持された構成のものであり、空気極は白金

触媒を担持した炭素粉末と撥水剤が混合され、加圧一体化されたものである。

本実施例の構成及び作動方法によるアルコール燃料電池の特性を表1に示す。測定条件としてはメタノール濃度3Mの水溶液を用い、触媒層には1.5M硫酸を含浸させた。測定温度60℃、空気量は理論値の5倍以上とした。比較例としてはメタノール濃度が3Mの3M濃度硫酸溶液(アノライト)を用い、他の条件はすべて実施例1～5と同じとした。各電流密度における端子電圧を実施例と従来例を比較した。

表 1

	30mA/cm ²	60mA/cm ²	100mA/cm ²
実施例 1	0.57 V	0.40 V	0.34 V
" 2	0.55 V	0.395 V	0.33 V
" 3	0.55 V	0.39 V	0.35 V
" 4	0.56 V	0.41 V	0.365 V
" 5	0.56 V	0.41 V	0.365 V
比較例	0.54 V	0.38 V	0.30 V

本発明の燃料電池を作動させる事により、実施例1～5において、各種電流における平均単電池電圧は電流密度30mA/cm²:0.55～0.57V、電流密度60mA/cm²:0.39～0.41V、電流密度100mA/cm²:0.33～0.365Vであり、実施例1～5における電圧差は各々0.02V、0.03V、0.035Vと徐々に大きくなっているが、大きな差は認められない。これに対して、比較例における従来の燃料電池では、電流密度30mA/cm²:0.01～0.03V、電流密度60mA/cm²:0.01～0.03V、電流密度100mA/cm²:0.03～0.065V程本発明の燃料電池に比較して電圧が低くなっている。とくに高い電流密度になる程、その傾向が大きく表われている。実施例2の燃料電池と比較しても電流密度によって0.01～0.03V程高い電圧を示している。この理由として電解液と水との比重差があるため、比重の小さい水の方が反応生成ガス(炭酸ガス)の浮力が見掛け大きく働くために、アルコール燃料の循環を早くするために、燃料極電位が向上し電池電圧に差が表われたもの

と考えられる。とくに高い電流密度になるとその傾向が強くなる。

本実施例の中でも単電池と積層電池を比較しても、アノライトの導電性よりはアルコール燃料水溶液の導電性の方が小さいために液短絡による電池電圧は非常にわずかである。この事は実施例1と実施例2を見ればよくわかる。したがって、積層する事による自己消費電力は非常に少なく、実用上大きな利点となる。その積層型燃料電池において、低電流密度では大きな電圧差は認められないが、高電流密度になると、反応生成ガスのみの上昇作用だけでは、アルコール燃料の循環が不十分になって来る。即ち負荷に応じた燃料極へのアルコール燃料の供給が不足する。そこでこの現象を解消するために燃料極の液室8内に空気供給ポンプにより気泡を余分に供給するとアルコール燃料水溶液の循環を補助し、燃料電池電圧の向上が認められる。さらに、アルコール燃料水溶液供給ポンプでアルコール燃料水溶液の循環を補助的に行なうと高電流密度において燃料電池の電圧が向

上している。この様に空気供給ポンプやアルコール燃料水溶液供給ポンプなどで負荷に応じて補助的に用いる事によって燃料電池に損傷を与えることなく長寿命で、高性能な燃料電池を得る事が出来る。空気供給ポンプ、アルコール燃料水溶液供給ポンプの駆動を必要に応じて、連続的あるいは間欠的に行なわせ、補助装置の消費電流を減少させ、アルコール燃料電池システムの発電効率を上げることができる。

また、本発明の燃料電池はアルコール(メタノール)と水を循環させるだけであるために、仮に外部に漏液させても機器を損傷する事がないが、従来の燃料電池ではアノライトに硫酸水溶液を用いるために機器の損傷が大きく、腐食性の点からも本発明の燃料電池が優れる。

気体供給装置として本実施例では空気供給ポンプを用いたが、圧縮ガス、その他の気体発生装置であればいずれでも同じ効果が得られる。また、アルコール燃料水溶液供給装置としてアルコール燃料水溶液供給ポンプを用いたが、一般に用いら

れる液体供給装置であればよい。本実施例では酸化剤に空気を用いたが、酸素ガスを用いると経済性は下がるがさらに高性能化のアルコール燃料電池が得られる。

還元剤としてはメタノールを用いたが、エチルアルコールなど他のアルコール燃料を用いてもよいが、メタノールが最も特性が優れている。

酸化剤である空気は燃料電池の側面より供給し、反対の側面あるいは上面から排出する様な構成としたが、燃料電池の底面より供給し、上面から排出する様な構成でもよい。また、アルコール燃料水溶液の排出口である先端開口部が排出液面より上部に配置する事によって、燃料極液室内のアルコール燃料水溶液が反応生成ガスによってより効率よく循環しやすくなった。燃料極液室内で気泡がたまり、アルコール燃料の分布が不均一になる状態がなくなった。したがって、アルコール燃料が均一に供給されるために燃料電池の寿命も長くなり、信頼性も優れることとなる。

発明の効果

である。

1……陽イオン交換膜、3……燃料極、7……アルコール燃料水溶液、8……アルコール燃料水溶液容器、9……反応生成ガス(気泡状態)、10……燃料極液室、11……排出口、12……排出液面、17……撥水層、18……触媒層、22……分岐管、23……空気供給ポンプ、24……空気供給ポンプで供給する気泡、25……アルコール燃料水溶液供給ポンプ、26……アルコール燃料水溶液流路。

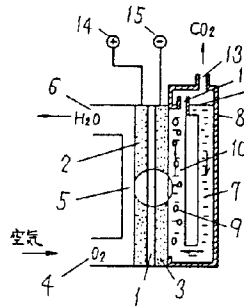
代理人の氏名 弁理士 栗野重孝ほか1名

以上の様に、本発明によればアルコール燃料水溶液を循環させるために安全性高く、高電流密度でも高い電圧を保持し、補機の消費電力も少なく、高効率で長時間発電しても電池性能の低下の少ないアルコール燃料電池及び作動方法を提供できるという効果が得られる。

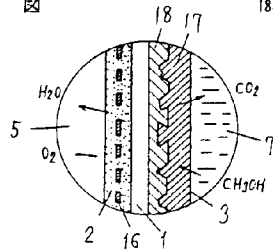
4、図面の簡単な説明

第1図はアルコール燃料電池の構成を示す図、第2図は第1図の燃料極の一部を拡大して示した図、第3図はアルコール燃料電池の積層構成を示す図、第4図は第3図の積層電池の一部を拡大して示した図、第5図は気体供給装置を備えた積層型アルコール燃料電池の構成を示す図、第6図はアルコール燃料水溶液供給ポンプを備えた積層型アルコール燃料電池の構成を示す図、第7図はアルコール燃料水溶液供給ポンプを流路と並列的に備えた積層型アルコール燃料電池の構成を示す図、第8図はアルコール燃料水溶液供給装置の他の例を示す図、第9図は従来のアルコール燃料電池の構成を示す図、第10図は第9図のa-a'断面図

第 1 図



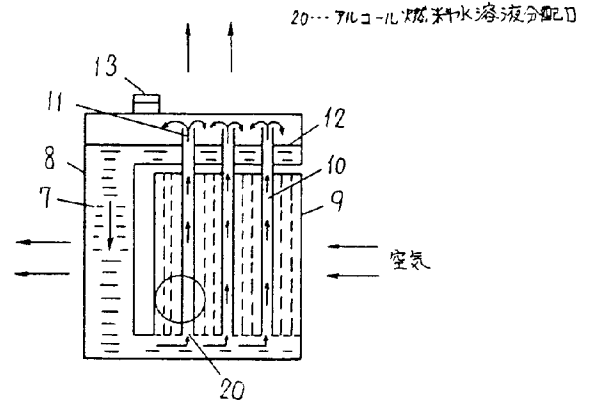
第 2 図



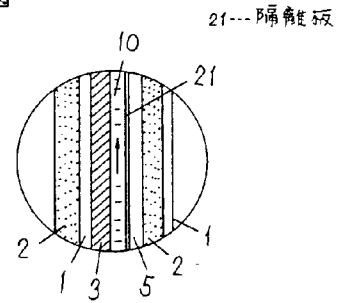
- 1...陽イオン交換膜
- 2...空気極
- 3...燃料極
- 4...空気供給口
- 5...ガス室
- 6...空気排出口
- 7...アルコール燃料水溶液
- 8...アルコール燃料水溶液容器
- 9...反応生成ガス
- 10...燃料極液室
- 11...アルコール燃料水溶液排出口
- 12...排液面
- 13...アルコール燃料注入口
- 14...○陽極
- 15...○陰極

- 16...導電性多孔質基体
- 17...排水層
- 18...燃料層

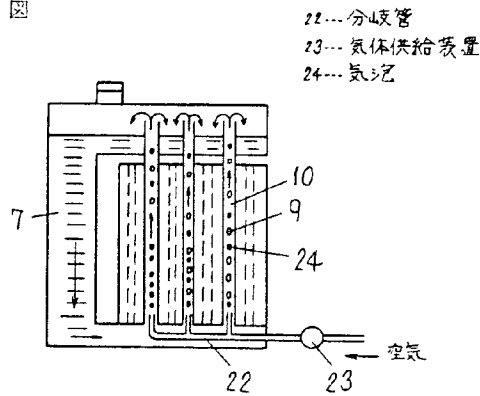
第 3 図



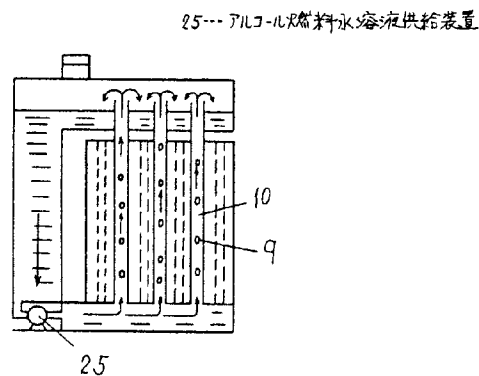
第 4 図



第 5 図

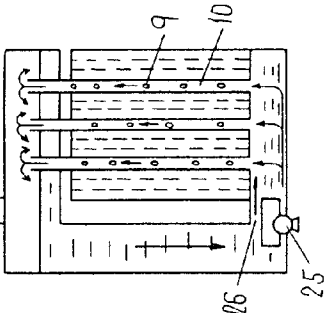


第 6 図



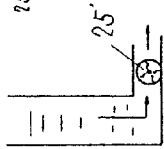
第 7 図

26...7Hコ-1L燃費水溶液流路

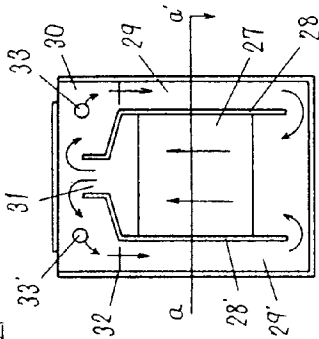


第 8 図

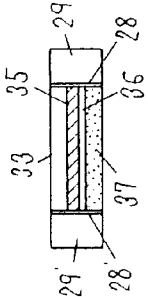
25...羽根式回転駆動装置



第 9 図



第 10 図



TRANSLATION FROM JAPANESE

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(11) Japanese Laid-Open Patent Application (Kokai) No.

Hei 2-148657 /

(12) Official Gazette for Laid-Open Patent Applications (A)

(51) Int. Cl. ⁵	Class. Symbols	Internal Office Registr. Nos.
H 01 M	8/02	E 7623-5H
	4/86	M 7623-5H
	8/04	L 7623-5H

(43) Disclosure Date: June 7, 1990

Request for Examination: Not yet submitted

Number of Claims: 7

(Total of 9 Pages [in the original])

(54) Title of the Invention

ALCOHOL FUEL CELL AND OPERATING METHOD THEREFOR

(21) Application No: Sho 63-302887

(22) Filing Date: Nov. 30, 1988

(72) Inventor: Nobuyuki Yanagihara, employee of
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
1006, Oaza Kadoma
Kadoma City, Osaka Pref.

(72) Inventor: Kunio Ito, employee of
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
1006, Oaza Kadoma
Kadoma City, Osaka Pref.

(72) Inventor: Makoto Uchida, employee of
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
1006, Oaza Kadoma
Kadoma City, Osaka Pref.

(72) Inventor: Mieko Tanabe, employee of
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
1006, Oaza Kadoma
Kadoma City, Osaka Pref.

(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
1006, Oaza Kadoma
Kadoma City, Osaka Pref.

(74) Agent: Shigetaka Kurino, patent attorney
(and one other)

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Alcohol Fuel Cell and Operating Method Therefor

2. Claims

(1) In an alcohol fuel cell in which an air (oxygen) electrode 2 and a fuel electrode 3 are arranged opposite each other with an intervening cation exchange membrane 1, the alcohol fuel cell is characterized in that the above mentioned fuel electrode 3 comprises a catalyzer layer 18 with which the electrolyte is stored and a water repellent layer 17 with which the reaction product gas is exhausted, and the above mentioned catalyzer layer 18 is in contact with the cation exchange membrane 1 side, and the water repellent layer 17 is disposed on the aqueous alcohol fuel solution 7 side, and is equipped with an alcohol fuel container 8 that is connected through to a fuel electrode solution chamber 10 such that the above mentioned aqueous alcohol fuel solution 7 can circulate passing through an external flow path, and is configured such that the alcohol fuel circulates and is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell by the ascending action of the bubble form reaction product gas 9.

(2) The alcohol fuel cell cited in Claim 1 in which, in the alcohol fuel container 8 that is connected through to the fuel electrode solution chamber 10 such that circulation is possible passing through an external flow path, the front opening, which is the exhaust orifice 11, is disposed in a location that is higher than the exhaust fluid surface 12 such that the above mentioned the product gas 9 that has reacted at the above mentioned fuel electrode 3 can easily ascend in the fuel electrode solution chamber 10.

(3) The alcohol fuel cell cited in Claim 1 that is furnished with a gas supply system 23 with which, together with the ascending action in the above mentioned fuel electrode solution chamber 10 of the gas 9 that has been produced in a reaction at the fuel electrode 3, a gas 24 is supplied in a bubble form into the fuel electrode solution chamber 10 from outside the fuel cell main body and the circulation of the aqueous alcohol fuel solution 7 is promoted.

(a) In an alcohol fuel cell in which an air (oxygen) electrode 2 and a fuel electrode 3 are arranged opposite each other with an intervening cation exchange membrane 1, the alcohol fuel cell is characterized in that the above mentioned fuel electrode 3 comprises a catalyzer layer 18 with which the electrolyte is stored and a water repellent layer 17 with which the reaction product gas 9 is exhausted, and the above mentioned catalyzer layer 18 is in contact with the cation exchange membrane 1 side, and the water repellent layer 17 is disposed on the aqueous alcohol fuel solution 7 side, and is equipped with an aqueous alcohol fuel solution container 8 that is connected through to a fuel electrode solution chamber 10 such that the above mentioned aqueous alcohol fuel solution 7 can circulate passing through an external flow path, and in addition, an aqueous alcohol fuel solution supply system 25 is disposed in series or in parallel between the alcohol fuel cell main body and the aqueous

alcohol fuel solution container 8, and is configured such that the alcohol fuel is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell in a combined application with the forced circulation of the alcohol fuel.

(5) In an operating method for an alcohol fuel cell in which an air (oxygen) electrode 2 and a fuel electrode 3 are arranged opposite each other with an intervening cation exchange membrane 1, the operating method for the alcohol fuel cell is characterized in that the above mentioned fuel electrode 3 comprises a catalyzer layer 18 with which the electrolyte is stored and a water repellent layer 17 with which the reaction product gas is exhausted, and the above mentioned water repellent layer 17 is disposed on the aqueous alcohol fuel solution 7 side, and the reaction product gas passes through the water repellent layer 17 and is emitted as the bubble form 9 into the aqueous alcohol fuel solution 7, and the aqueous alcohol fuel solution 7 is circulated and is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell by the ascending action of the bubble form reaction product gas 9.

(6) The operating method for an alcohol fuel cell cited in Claim 5 in which the ascending action in the fuel electrode solution chamber 10 of the gas 9 that has been produced by the reaction of the alcohol fuel at the fuel electrode 3 and the supply of the gas from outside the fuel cell main body in the bubble form 24, produces a combined application of the actions that promotes the circulation of the aqueous alcohol fuel solution 7, and the aqueous alcohol fuel solution is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each fuel cell.

(7) In an operating method for an alcohol fuel cell in which an air (oxygen) electrode 2 and a fuel electrode 3 are arranged opposite each other with an intervening cation exchange membrane 1, the operating method for the alcohol fuel cell is characterized in that the above mentioned fuel electrode 3 comprises a catalyzer layer 18 with which the electrolyte is stored and a water repellent layer 17 with which the reaction product gas is exhausted, and the above mentioned water repellent layer 17 is disposed on the aqueous alcohol fuel solution 7 side, and the above mentioned reaction product gas passes through the water repellent layer 17 and is emitted in a bubble form into the aqueous alcohol fuel solution 7, and there is a combined application of the ascending action of the above mentioned reaction product gas in the fuel electrode solution chamber 10 and the circulating action of the aqueous alcohol fuel solution 7 in which the aqueous alcohol fuel solution supply system that is disposed in series or in parallel between the fuel cell main body and the aqueous alcohol fuel solution container 8 is operated continuously or intermittently and alcohol fuel is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell.

3. Detailed Description of the Invention

Field of Industrial Utilization

The present invention relates to an alcohol fuel cell with which alcohol is used as the liquid fuel and air and oxygen are made the oxidizing agents as well as the improvement of an operating method therefor.

Prior Art

For some time, for alcohol fuel cells, there have been alkali types in which an aqueous solution of caustic potash is used and acidic types in which an aqueous solution of sulfuric acid is used and there is much research of alcohol fuel cells in which the carbon dioxide gas, which is an alcohol fuel reaction product, does not react with the electrolyte. For the supply of the alcohol fuel to the acidic-type alcohol fuel cell, a fuel dissolved electrolyte (an anolyte) is circulated passing through each liquid chamber of the alcohol fuel cell. There is a circulation type fuel dissolved electrolyte format in which alcohol fuel is supplied from the alcohol fuel tank into the fuel dissolved electrolyte tank that is connected through to this in conformance with the amount consumed and the fuel dissolved electrolyte (the anolyte) is replenished into each liquid chamber of the alcohol fuel cell. There is also a static type fuel dissolved electrolyte format in which the alcohol fuel is supplied directly into each cell's liquid chamber in conformance with the amount consumed. Since an aqueous solution of sulfuric acid is used as the electrolyte in the former, in those cases where each cell has been laminated, a shunting of the liquid that passes through the fuel dissolved electrolyte supply path that is disposed on the bottom in each cell is produced and brings about a degradation of the performance of the fuel cell. In addition, the corrosiveness of the electrolyte is strong and there are many failures of the electrolyte circulation pump and there has been the issue that damage to the fuel cell is also great. Since, with the latter, each cell is assembled independently, it is possible to prevent the shunting phenomenon due to the electrolyte but the amount of alcohol fuel that is consumed by each cell is not the same and, in addition, supplying the alcohol fuel uniformly to each cell's liquid chamber is difficult and there has been the issue that the long term operation of the alcohol fuel cell in a stable state is not possible.

In order to resolve these issues and to further circulate the fuel dissolved electrolyte (the anolyte) in each cell by means of the lift effect of the gas produced at the fuel electrode, an alcohol fuel cell in which the fuel dissolved electrolyte (the anolyte) in each cell is made independent and shunting by the electrolyte is prevented has been proposed (Japanese Unexamined Patent Application Publication (Kokai) Number Sho 61-271753). In addition, there is also a proposal to provide a fuel dissolved electrolyte (an anolyte) reservoir, detecting the concentration of the fuel in the fuel dissolved electrolyte (the anolyte), supplying an appropriate amount of alcohol fuel to the fuel dissolved electrolyte (the anolyte), then sufficiently mixing and supplying this to each cell, but it is considered that complicated operation would be necessary (Japanese Unexamined Patent Application Publication (Kokai) Number Sho 62-229770).

Problems of Prior Art To Be Addressed by the Invention

With the configurations of the past, because the alcohol fuel dissolved electrolyte (the alcohol dissolved aqueous sulfuric acid solution) that is in the liquid chambers of each of the cells of the alcohol fuel cell is circulated by means of the reaction production gas, there are cases in which the aqueous sulfuric acid solution, which is highly corrosive, leaks out or scatters to the outside and there are problems such as those from the standpoint of safety and that other equipment is corroded. In addition, due to the relationship with the concentration (the specific gravity) of the aqueous sulfuric acid solution that is in each of the liquid chambers of the cells of the alcohol fuel cell, the ascending speed of the reaction product gas is not necessarily rapid and in those cases where a current density is produced, cells in which there is an insufficient supply of the alcohol fuel arise and the life of the fuel cell is shortened.

On the other hand, in order to supply the electrolyte in which the alcohol fuel has been dissolved such that the fuel contacts the catalyst of the fuel electrode in the fuel cell's liquid chamber, the alcohol fuel also comes into contact with the air (oxygen) electrode and there is an action that tends to lower the potential of the air (oxygen) electrode. The greater this amount becomes, the lower the performance of the air (oxygen) electrode. Accordingly, the extraordinarily accurate control of the alcohol fuel concentration is necessary and this leads to such problems as increased cost for the addition of a complicated alcohol fuel supply system.

Therefore, focusing on circulating by means of the reaction product gas only a non-corrosive and highly safe aqueous alcohol fuel solution, the object is to make the structure of the fuel electrode 3 a two-layer one with a catalyzer layer and a water repellent layer, have the reaction product gas emitted from the water repellent layer side and make a configuration in which the alcohol fuel flows and circulates in each fuel cell's liquid chamber of the fuel cell due to the ascending action of the reaction product gas. In addition, in order to further promote the ascending action of the reaction product gas, establish in parallel both a gas supply system and an aqueous alcohol fuel solution supply system as a supplemental means and obtain an alcohol fuel cell that has superior characteristics operated continuously or intermittently and that is, moreover, highly safe as well as an operating method for it.

Measures To Solve the Problems of Prior Art

In order to resolve these issues, the present invention is one with which in an alcohol fuel cell in which an air (oxygen) electrode 2 and a fuel electrode 3 are arranged opposite each other with an intervening cation exchange membrane 1, a configuration in which the above mentioned fuel electrode 3 comprises a catalyzer layer 18 with which the electrolyte is stored and a water repellent layer 17 with which the reaction product gas is exhausted, and the catalyzer layer 18 is in contact with the cation exchange membrane 1 side, and the water repellent layer 17 is disposed on the aqueous alcohol fuel solution 7 side, and is equipped with an alcohol fuel container 8 that is connected through to a fuel electrode solution chamber 10 such that the above mentioned aqueous alcohol fuel solution 7 can circulate passing through an external flow path (the direction of the arrows), such that the alcohol fuel circulates to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell by the ascending action of the reaction product gas 9, as well as an operating method therefor are obtained.

Associated with this, the front opening, which is the exhaust orifice 11, is disposed in a location that is higher than the exhaust fluid surface 12 such that the product gas 9 that has reacted at the above mentioned fuel electrode 3 can easily ascend in the fuel electrode solution chamber 10. Moreover, the invention is one with which a configuration that is furnished with a gas supply system 23 having an action with which the circulation of aqueous alcohol fuel solution 7 is promoted and an operating method therefor are obtained.

As the next invention, the invention is one with which a configuration that is furnished with an aqueous alcohol fuel solution supply system 24 that is in series or in parallel between the alcohol fuel cell main body and the aqueous alcohol fuel solution container 8 and with which there is a combined application of a forced circulation action for the alcohol fuel in addition to the ascending action of the reaction

product gas in the above mentioned fuel electrode solution chamber 10 and an operating method therefor are obtained.

Action

By means of this kind of configuration and operating method, since only the aqueous alcohol fuel solution that does not include the electrolyte is circulated and supplied to the fuel electrode in the liquid chamber, even if, for a time, there is leakage to the outside, there is no damage done to the peripheral equipment (corrosion due to the electrolyte) and safety during operation is extraordinarily high.

In addition, since the specific gravity of the aqueous alcohol fuel solution is lower than that of the acidic electrolyte (the anolyte), the effect of the ascending action of the reaction product gas is great and the alcohol fuel is supplied in compliance with the load and with a uniform distribution.

With regard to the fuel electrode, because there is no need to strictly control the alcohol concentration since the alcohol fuel is supplied to the water repellent layer side of the fuel electrode, the adjustment of the fuel concentration is extraordinarily simple. In particular, in those cases where a high load is established, by means of the arrangement of an air pump or a liquid supply pump and the like as a means to assist the alcohol fuel supply, the invention possesses an action that progresses with good efficiency. Since the alcohol is supplied uniformly in each cell even under high loads, in those cases where the fuel cell has been laminated, there is an action that extends the cell characteristics and the cell life.

Since a supplemental system is used in parallel with the natural circulation supply format and operated continuously or intermittently, the power consumption of the supplemental equipment is low and the amount of fuel consumed is reduced, and together with this, it is possible to improve the cell characteristics and reliability.

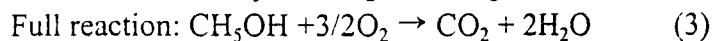
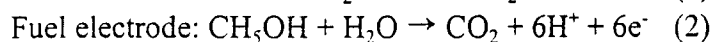
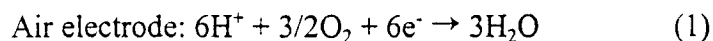
Preferred Embodiments of the Invention

A further detailed explanation will be given below by means of preferred embodiments.

Preferred Embodiment 1

As one example, the fuel electrode and the air electrode that comprise the alcohol fuel cell were produced while referring to Japanese Examined Patent Application Publication (Kokoku) Number Sho 63-115794. The configuration of the alcohol fuel cell in which the air electrode and the fuel electrode have been used with an intervening cation exchange membrane (a Nafion membrane manufactured by Dupont) is shown in Fig. 1. In addition, an expanded structural portion of the fuel cell is shown in Fig. 2. In Fig. 1, the air electrode 2 and the fuel electrode 3 are disposed with the cation exchange membrane 1 interposed between them, the air, which is the oxidizer, enters through the air supply orifice 4, passes through the gas chamber 5, and is exhausted through the air exhaust orifice 6. On the other hand, the alcohol fuel, which is the reducing agent, is mixed with water, and stored in the aqueous

alcohol fuel solution container 8 as the aqueous alcohol fuel solution 7. The alcohol fuel is reacted, the gas 9 (primarily carbon dioxide gas) that has been produced ascends in the fuel electrode solution chamber 10, and is exhausted from the exhaust orifice 11 of the fuel electrode solution chamber 10 together with the aqueous alcohol fuel solution 7. The front opening, which is the exhaust orifice 11, is disposed above the exhaust fluid surface 12 such that the reaction product gas 9 can easily ascend in the fuel electrode solution chamber 10. The aqueous alcohol fuel solution that has come out from the exhaust orifice is once more recirculated to the aqueous alcohol fuel solution container 8. The alcohol fuel is replenished from the fuel solution fill orifice 13 in conformance with the amount that has been consumed. The air electrode 2 is attached to the positive terminal 14 and the fuel electrode 3 is attached to the negative terminal 15. Next, as is shown in Fig. 2, in the air electrode 2, the platinum catalyst carrier carbon material with the interposed conductive porous substrate (carbon paper) 16 is comprised, the fuel electrode 3 comprises the water repellent layer 17 and the catalyzer layer 18, and in the catalyzer layer 18, the carbon material with which the platinum-ruthenium catalyst is comprised, and is in close contact with the cation exchange membrane 1 side. The water repellent layer 17 of the fuel electrode 3 is disposed on the aqueous alcohol fuel solution 7 side. By means of this kind of configuration, while the alcohol fuel is circulated in the direction of the arrows between both, in the aqueous alcohol fuel solution container 8 that is connected through to the fuel electrode solution chamber 10 of the alcohol fuel cell, the alcohol fuel and the oxygen (the air) in the gas chamber 6 cause an electrochemical reaction and it is possible to generate electricity in accordance with the following reaction formulas. Methanol is used as the alcohol fuel in the present invention.



As can be understood from formulas (2) and (3), the carbon dioxide gas, which is a reaction product, passes through the water repellent layer 17 of the fuel electrode 13 [sic], becomes the bubble form 9, and is emitted into the aqueous alcohol fuel solution 7. When the bubble form 9 carbon dioxide gas ascends, the alcohol fuel also moves and it is possible to circulate the alcohol fuel in conformance with the load. In particular, since this is in an aqueous alcohol fuel solution that has a low specific gravity, the distribution is uniform in the fuel electrode solution chamber 10 and, moreover, circulation with a high ascending speed is possible.

Preferred Embodiment 2

A conceptual drawing of an alcohol fuel cell of a laminated type structure having a configuration in which an air electrode 2 and a fuel electrode 3 in accordance with the same production method as in Preferred Embodiment 1 are used with a cation exchange membrane 1 (a Nafion membrane manufactured by Dupont) interposed between the two electrodes is shown in Fig. 3. An expanded structural portion of the laminated cell is shown in Fig. 4. In Fig. 3, the aqueous alcohol fuel solution container 8 that stores the aqueous alcohol fuel solution 7 containing the alcohol fuel, which is a reducing agent, is connected through to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell of the laminated fuel cell main body 19 via an aqueous alcohol fuel solution distribution orifice 20 and an

exhaust orifice 11. The front opening, which is the exhaust orifice 11 of each cell, is disposed above the exhaust fluid surface 12 such that the alcohol fuel easily passes through and is circulated through the fuel electrode solution chamber 10 of each cell due to the ascending action of the reaction product gas 9. The aqueous alcohol fuel solution 7 that comes out from the exhaust orifice 11 is recirculated once again to the aqueous alcohol fuel solution container 8. The alcohol fuel is replenished from the fuel solution fill orifice 13 in conformance with the amount that has been consumed. The alcohol fuel cell has been configured such that the air, which is an oxidizer, is supplied from the fuel cell side window and exhausted from the side window on the opposite side and the top surface window. Next, as is shown in Fig. 4, the cell is configured as a single unit with the air electrode 2, the cation exchange membrane 1, the fuel electrode 3, the solution chamber 10, the separation plate 21, the gas (air) chamber 5, the air electrode 2, and the cation exchange membrane 1 in order from the left. By means of this kind of configuration, while the alcohol fuel in the aqueous alcohol fuel solution container 8 (for example, a "U" shaped container) that is connected through to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell of the laminated type alcohol fuel cell is circulated between both in the direction of the arrows, an electrochemical reaction of the alcohol fuel and the air (the oxygen) is brought about and it is possible to impose a load continuously.

Preferred Embodiment 3

A laminated type alcohol fuel cell having a configuration in which an air electrode 2 and a fuel electrode 3 in accordance with the same production method as in Preferred Embodiment 1 are used with a cation exchange membrane 1 (a Nafion membrane manufactured by Dupont) interposed between the two electrodes is shown in Fig. 5. In accordance with Fig. 5, this is a configuration and an operating method with which the branching tube 22 having a bubble supply orifice is disposed in the vicinity of the bottom section of the "U" type aqueous alcohol fuel solution container 8 facing toward the fuel electrode solution chamber 10 in order to supply the bubbles 24 to the fuel electrode solution chamber 10 of each of the cells of the alcohol fuel cell by means of the operation of the gas supply system (an air supply pump) 23 that are used in parallel with the bubbles 9, which are the reaction product gas, to supply the aqueous alcohol fuel solution 7 to the fuel electrode solution chamber 10 of each of the cells. Other than this configuration and operating method, the cell is made completely with the same configuration as that of preferred embodiment 2.

Preferred Embodiment 4

A laminated type alcohol fuel cell having a configuration in which an air electrode 2 and a fuel electrode in accordance with the same production method as in Preferred Embodiment 1 are used with a cation exchange membrane 1 (a Nafion membrane manufactured by Dupont) interposed between the two electrodes is shown in Fig. 6. In accordance with Fig. 6, the aqueous alcohol fuel solution supply system 25 (a liquid pump) is disposed in the vicinity of the lower portion of the "U" type aqueous alcohol fuel solution container 8 in series between the container that is divided in two. This is a configuration and an operating method with which, by means of this structure, due to the combined application of the ascending action of the bubbles 9, which are the reaction product gas, of the fuel electrode solution chamber 10 and the aqueous alcohol fuel solution 7 circulating action from the

operation of the liquid pump 25, the aqueous alcohol fuel solution 7 is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell. Other than this configuration and operating method, the cell is made completely with the same configuration as that of preferred embodiment 2.

Preferred Embodiment 5

A laminated type alcohol fuel cell having a configuration in which an air electrode 2 and a fuel electrode 3 in accordance with the same production method as in Preferred Embodiment 1 are used with a cation exchange membrane 1 (a Nafion membrane manufactured by Dupont) interposed between the two electrodes is shown in Fig. 7. In accordance with Fig. 7, the aqueous alcohol fuel solution supply pump 25, which is a joint supply system in parallel with the aqueous alcohol fuel solution 7 flow path in the container that is divided in two, is disposed in the vicinity of the lower section of the aqueous alcohol fuel solution container 8.

This is a configuration and an operating method with which, by means of this structure, due to the combined or independent application of the ascending action of the bubbles 9, which are the reaction product gas, of the fuel electrode solution chamber 10 and the aqueous alcohol fuel solution 7 circulating action from the operation of the aqueous alcohol fuel solution supply pump 25, the aqueous alcohol fuel solution 7 is supplied to the fuel electrode solution chamber 10 of each cell.

In particular, in those cases where a large load is placed on the fuel cell, there is a combined application of the aqueous alcohol fuel solution supply pump 25 operation and the amount of alcohol fuel supplied is increased. When the load is small, the operation of the aqueous alcohol fuel solution supply pump 25 is halted and power consumption other than that of the load is reduced. Instead of the aqueous alcohol fuel solution supply pump 25, the same effect may be obtained with a system such as the vane type rotating drive system 25' like that shown in Fig. 8. Other than this configuration and operating method, the cell is made completely with the same configuration as that of preferred embodiment 2.

A "U" type aqueous alcohol fuel solution container such as that cited in the drawings is used for preferred embodiments 2 through 5 but, in short, one with a structure with which the circulation of the alcohol fuel in the fuel electrode solution chamber of the alcohol fuel cell is facilitated is desirable. The flow path for the alcohol fuel that is supplied from the bottom of the fuel electrode solution chamber 10 may also be in the main body of the fuel cell. In other words, it may also be a branching aqueous alcohol fuel solution distribution tube.

Comparative Example

A conventional type fuel cell is shown in Fig. 9 as a comparative example. A cross-section along a-a' of Fig. 9 is shown in Fig. 10. In Fig. 9, the anolyte flow paths 29 and 29' are disposed between the fuel cell main body 27 and the barrier walls 28 and 28'; the anolyte flows in the direction of the arrows from the bottom surface section of the cell frame 30 and is exhausted from the anolyte exhaust hole 31. The exhaust hole 31 is disposed in a location that is higher than the anolyte solution surface and the alcohol fuel is supplied to the alcohol fuel cell solution chamber from the fuel supply paths 33 and 33'. The cell

is configured such that the alcohol fuel is supplied to the fuel electrode while the anolyte is circulated in the direction of the arrows.

In Fig. 10, the configuration in the cell frame comprises the solution chamber 34, the fuel electrode 35, the cation exchange membrane 36, and the air electrode 37. The fuel electrode has a structure in which the platinum catalyst is carried by carbon powder and the air electrode is a mixture of carbon powder, which carries the platinum catalyst and a water repellent agent, and these are formed into single units with the application of pressure.

The characteristics of the alcohol fuel cell in accordance with the configuration and operating method of this working example is shown in Table 1. A 3 M concentration aqueous methanol solution was used and 1.5 M sulfuric acid was impregnated on the catalyzer layer as the measured conditions. The measured temperature was 60 °C and the amount of air was made five times or more than the theoretical value. For the comparative example, a 3 M concentration solution of sulfuric acid for a methanol concentration of methanol (an anolyte) was used and all the other conditions were made the same as those of preferred embodiments 1 through 5. The terminal voltages for each current density were compared for the preferred embodiments and the conventional example.

	30 mA/cm ²	60 mA/cm ²	100 mA/cm ²
Preferred embodiment 1	0.57 V	0.40 V	0.34 V
Preferred embodiment 2	0.55 V	0.395 V	0.33 V
Preferred embodiment 3	0.55 V	0.39 V	0.35 V
Preferred embodiment 4	0.56 V	0.41 V	0.365 V
Preferred embodiment 5	0.56 V	0.41 V	0.365 V
Comparative example	0.54 V	0.38 V	0.30 V

With the operation of the fuel cell of the present invention, in preferred embodiments 1 through 5, the mean cell voltage for each current was 0.55 to 0.57 V for a current density of 30 mA/cm², 0.39 to 0.41 V for a current density of 60 mA/cm², and 0.33 to 0.365 V for a current density of 100 mA/cm² and for the voltage difference, there was a gradual increase of 0.02 V, 0.03 V, and 0.035 V respectively. A large difference was not ascertained. In contrast to this, with the fuel cell of the past in the comparative example, the voltage was 0.01 V to 0.03 V for a current density of 30 mA/cm², 0.01 to 0.03 V for a current density of 60 mA/cm², and 0.03 to 0.065 V for a current density of 100 mA/cm² and the voltage is low compared to the fuel cell of the present invention. In particular, the higher the current

density becomes, the greater is that tendency exhibited. Even compared to the fuel cell of preferred embodiment 2, a higher voltage of from 0.01 to 0.03 V is exhibited depending on the current density. It is thought that the reason for this is that, due to the fact that there is a difference in specific gravity of the electrolyte and water, the buoyancy of the reaction product gas (the carbon dioxide gas) apparently works to lift the water, which has a lower specific gravity, more and, in order to make the circulation of the alcohol fuel faster, the potential of the fuel electrode is increased and a difference in the cell voltage becomes manifest. That tendency becomes especially strong when the current density is high.

Among these preferred embodiments also, even when a single cell and a laminated cell are compared, since the conductivity of the aqueous alcohol fuel solution is lower than the conductivity of the anolyte, the cell voltage due to the solution shunting is extraordinarily slight. This fact can be understood well when looking at preferred embodiment 1 and preferred embodiment 2. Accordingly, by means of the lamination, the self power consumption is extremely small and the advantages from a practical standpoint are great. With this laminated type fuel cell, a large voltage difference is not observed at a low current density but when the current density becomes high, the circulation of the alcohol fuel using only the ascending action of the reaction product gas becomes insufficient. In other words, the supply of the alcohol fuel to the fuel electrode in conformance with the load is deficient. Therefore, when bubbles are sufficiently supplied by the air pump in the solution chamber 8 of the fuel electrode in order to eliminate this phenomenon, the circulation of the aqueous alcohol fuel solution is facilitated and an increase of the fuel cell voltage is observed. In addition, when the circulation of the aqueous alcohol fuel solution is carried out supplementarily with an aqueous alcohol fuel solution supply pump, the voltage of the fuel cell at a high current density is increased. By means of the supplemental use of an air supply pump or an aqueous alcohol fuel solution supply pump and the like in conformance with the load, the fuel cell is not damaged and it is possible to obtain a long lived and high performance fuel cell. Continuously or intermittently carrying out the operation of the air supply pump and the aqueous alcohol fuel solution supply pump as required, it is possible to reduce the power consumption of the supplemental system and to raise the electric generating efficiency of the alcohol fuel cell system.

In addition, since the fuel cell of the present invention circulates alcohol (methanol) and water, even if there is leakage of the solution for a time to the outside, there is no damage to the equipment. However, with a fuel cell of the past, since sulfuric acid is used in the anolyte, the damage to the equipment is great and the fuel cell of the present invention is also superior from the standpoint of the corrosive properties.

In these preferred embodiments, an air supply pump is used as the gas supply system but if it is a compressed gas or other gas generating system, the same effect can be obtained with any of them. In addition, an aqueous alcohol fuel solution supply pump is used as the aqueous alcohol fuel solution supply system but any generally used liquid supply system may be employed. In these preferred embodiments, air is used as the oxidizer but although, when an oxidizing gas is used, the economic properties are degraded, an alcohol fuel cell of increased performance can be obtained.

Methanol is used as the reducing agent but other alcohols such as ethanol and the like may also be used. However, methanol has the most superior characteristics.

It is configured such that the air, which is the oxidizer, is supplied from the side of the fuel cell and is exhausted from the opposite side or the top, however, it may be configured such that the air may be supplied from the bottom of the fuel cell and exhausted from the top. In addition, due to the fact that the front opening, which is the aqueous alcohol fuel solution exhaust orifice, is disposed above the exhaust fluid surface, the aqueous alcohol fuel solution in the fuel electrode solution chamber is more easily circulated with good efficiency. The state in which the bubbles collect in the fuel electrode solution chamber and the alcohol fuel distribution becomes non-uniform is eliminated. Accordingly, since the alcohol fuel is distributed uniformly, the life of the fuel cell is increased and its reliability is also superior.

Advantageous Result of the Invention

As described above, in accordance with the present invention, the advantageous result is obtained that it is possible to present an alcohol fuel cell and an operating method therefor with which, since the aqueous alcohol fuel solution is circulated, safety is high, a high voltage can be maintained even at a high current density, power consumption by auxiliary equipment is low, and there is little degradation of the cell performance at a high degree of efficiency even with long term power generation.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 depicts the configuration of an alcohol fuel cell;

Fig. 2 depicts an expanded view of a portion of the fuel electrode of Fig. 1;

Fig. 3 depicts the laminated structure of an alcohol fuel cell;

Fig. 4 depicts an expanded view of a portion of a laminated fuel cell;

Fig. 5 depicts the structure of a laminated type alcohol fuel cell that has been furnished with a gas supply system;

Fig. 6 depicts the structure of a laminated type alcohol fuel cell that has been furnished with an aqueous alcohol fuel solution supply pump;

Fig. 7 depicts the structure of a laminated type alcohol fuel cell that has been furnished with an aqueous alcohol fuel solution supply pump in parallel with the flow path;

Fig. 8 depicts another example of an aqueous alcohol fuel solution supply system;

Fig. 9 depicts the structure of an alcohol fuel cell of the past; and

Fig. 10 is a cross-section drawing along a-a' of Fig. 9.

Reference Characters

- 1: cation exchange membrane
- 3: fuel electrode
- 7: aqueous alcohol fuel solution
- 8: aqueous alcohol fuel solution container
- 9: reaction product gas (bubble form)
- 10: fuel electrode solution chamber
- 11: exhaust orifice
- 12: exhaust fluid surface
- 17: water repellent layer
- 18: catalyzer layer
- 22: branching tube
- 23: air supply pump
- 24: bubbles that are supplied by the air supply pump
- 25: aqueous alcohol fuel solution supply pump
- 26: aqueous alcohol fuel solution flow path

Agent: Shigetaka Kurino, patent attorney (and one other)

Fig. 1

- 1: cation exchange membrane
 - 2: air electrode
 - 3: fuel electrode
 - 4: air supply orifice
 - 5: gas chamber
 - 6: air exhaust orifice
 - 7: aqueous alcohol fuel solution
 - 8: aqueous alcohol fuel solution container
 - 9: reaction product gas
 - 10: fuel electrode solution chamber
 - 11: aqueous alcohol fuel solution exhaust orifice
 - 12: exhaust fluid surface
 - 13: alcohol fuel fill orifice
 - 14: positive terminal
 - 15: negative terminal
- [arrow above 4] air

Fig. 2

- 16: conductive porous substrate
- 17: water repellent layer
- 18: catalyzer layer

Fig. 3

- 20: aqueous alcohol fuel solution distribution orifice

[right side arrows] air

Fig. 4

21: separation plate

Fig. 5

22: branching tube

23: air supply system

24: bubbles

[arrow above 23] air

Fig. 6

25: aqueous alcohol fuel solution supply system

Fig. 7

26: aqueous alcohol fuel solution flow path

Fig. 8

25': vane type rotating drive system

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-223984

(43)Date of publication of application : 06.09.1990

(51)Int.Cl.

G09B 19/00

(21)Application number : 01-045742

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 27.02.1989

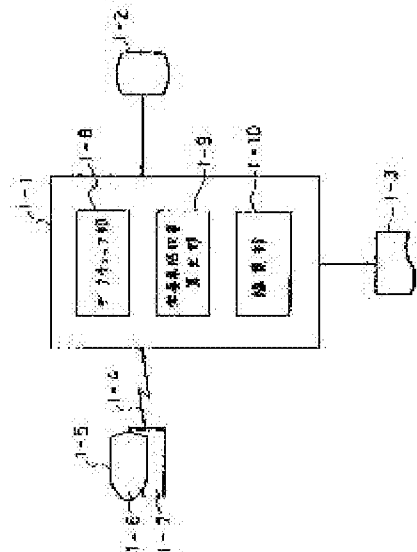
(72)Inventor : MURANAKA KEIKO

(54) NUTRITIVE VALUE CALCULATING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To accurately calculate nutritive value in a short time by calculating the nutritive value by a nutrient taking amount calculating means by using data obtained from input data and access data.

CONSTITUTION: This device is equipped with a host computer 1-1, a terminal device 1-5 which is connected thereto by a communication line 1-4, a magnetic disk device 1-2 which is connected directly and has a file, and a Japanese printer device 1-3 which outputs a result. The computer 1-1 checks the input data, calculates the nutrient taking amount, and edits the data while accessing the file 1-2 on the storage device and outputs the result on the Japanese printer device 1-3. Consequently, the calculation result is accurately obtained and a menu is made out in a short time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-223984

⑤Int. Cl.⁵

G 09 B 19/00

識別記号

Z

庁内整理番号

6612-2C

⑬公開 平成2年(1990)9月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 栄養価計算装置

⑯特 願 平1-45742

⑰出 願 平1(1989)2月27日

⑱発 明 者 村 中 恵 子 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑳代 理 人 弁理士 本庄 伸介

明 細 書

編集手段による比較結果やグラフを出力する出力手段とを備える栄養価計算装置。

1. 発明の名称

栄養価計算装置

2. 特許請求の範囲

個人データ及び献立データを入力するデータ入力手段と、食品成分や調理食品の成分や調理食品種の成分や個人データに基づく標準摂取量を記憶するマスタファイルと個人の献立を記憶する個人ファイルとを有する記憶手段と、前記入力手段から入力されたデータに基づいて前記マスタファイルと個人ファイルとをアクセスしデータのチェックを行なうデータチェック手段と、前記入力手段からの入力データと前記記憶手段からのアクセスデータに基づいて栄養素の摂取量を計算する栄養素摂取量算出手段と、前記栄養素摂取量算出手段による算出栄養素摂取量と前記マスタファイルの標準摂取量とを比較しかつその比較結果をグラフ化する計算を行なうデータ編集手段と、該データ

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、たとえば学校等の教育機関で特に家庭科における献立作成学習に使用される栄養価計算装置であって、入力装置からのデータ入力により栄養素摂取量や献立作成を行ない、この結果を出力装置にデータを行なう栄養価計算装置に関する。

(従来の技術)

従来、教育機関における家庭科の授業で献立の作成及びこの献立の栄養素摂取量の栄養価の計算は、食物成分表等の書類を参照しつつ人間の手計算により試行錯誤することにより行なっていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来の栄養価計算表は手計算により行なわれていたので計算ちがいが多発し、かつ、毎度も栄養価計算表を試行錯誤することによ

り行なわなければならないので、計算結果が出るまで非常に多くの時間を要するという不都合な点が多く、栄養価計算の学習効率が低下するという欠点がある。

また、上記のように計算時間がかかるので、毎度も栄養価計算の基礎となる献立を修正することが難しく的確な献立を得ることができないという欠点がある。

本発明は、上記欠点を解消することを課題とするものであって、計算を正確に短時間に行なうことができ学習効率を向上させることができると共に、献立を毎度も修正することができる的確な献立を得ることができる栄養価計算装置を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記課題は、個人データ及び献立データを入力するデータ入力手段と、食品成分や調理食品の成分や調理食品種の成分や個人データに基づく標準摂取量を記憶するマスタファイルと個人の献立を記憶する個人ファイルとを有する記憶手段と、前

ェックを行ない、栄養素摂取量算出手段により入力手段からの入力データと記憶手段からのアクセスデータとに基づいて栄養素の摂取量を計算する。さらにデータ編集手段により、前記算出栄養素摂取量と前記標準摂取量とを比較しかつその比較結果をグラフ化する計算を行ない、出力手段により前記比較結果やグラフを出力する。

本発明によれば、入力データとアクセスデータとにより得られたデータを栄養素摂取量算出手段により栄養価を計算するので、正確にかつ短時間で計算を行なうことができる。さらに献立を毎度も修正することができ、的確な献立を得ることができる。

(実施例)

以下に図面を参照して本発明の一実施例について説明する。

第1図に示した様に栄養価計算装置はホストコンピュータ(処理装置)1-1と、これに通信回路1-4で接続された端末装置1-5と、直接接続されたファイルを有する磁気ディスク装置(記

記入力手段から入力されたデータに基づいて前記マスタファイルと個人ファイルとをアクセスしデータのチェックを行なうデータチェック手段と、前記入力手段からの入力データと前記記憶手段からのアクセスデータに基づいて栄養素の摂取量を計算する栄養素摂取量算出手段と、前記栄養素摂取量算出手段による算出栄養素摂取量と前記マスタファイルの標準摂取量とを比較しかつその比較結果をグラフ化する計算を行なうデータ編集手段と、該データ編集手段による比較結果やグラフを出力する出力手段とを備えることにより解決することができる。

(作用)

本発明によれば、入力手段により個人データ及献立データが入力され、マスタファイルと個人ファイルとを有する記憶手段に、食品成分調理食品成分、調理食品種成分並びに標準摂取量及び個人の献立を記憶する。さらに、データチェック手段により入力手段から入力されたデータに基づいて記憶手段の各ファイルをアクセスしてデータのチ

ック装置)1-2、結果を出力する日本語プリンタ装置(出力装置)1-3から構成される。

端末装置1-5の入力装置であるキーボード1-7から入力されたデータは、ホストコンピュータ1-1中のデータチェック部で磁気ディスク装置1-2に存在する成分マスタファイル、調理食品マスタファイル、調理食品種マスタファイルの3つをアサインしながらチェックを行う。正しいデータに対しては、栄養素摂取量算出部1-9で、栄養素の摂取量の算出が行われ、チェック、算出の繰り返しで献立を作成していく。

最終的にでき上がった献立を出力させる為の計算法は編集部1-10で行い、端末装置1-5の出力装置であるディスプレイ1-6に表示されたり、日本語プリンタ装置1-3に印字されたりする。又、磁気ディスク装置1-2に存在する所要マスタファイルには、標準値が記憶されており、個人ファイルには、各個人の1日分の献立内容が格納される様になっていて、格納のタイミングは、各献立の作成、修正を終了した時である。

第2図、第3図に基づいて実施例による動作を説明する。

まず、栄養価計算システムメニュー3-1で、端末装置のキーボードより、学校名、氏名、標準値の条件となる年齢、性別、生活活動強度、妊娠の状況を入力する。この時、処理1を選択すると、献立作成開始画面3-2になり、献立の作成、修正の2択かつ朝、昼、夕の3択を行う。作成選択時にはきれいにクリアされた献立作成画面3-3になり、修正を選んだ時には磁気ディスク装置に存在する個人ファイルより、以前蓄積された献立データが表示された献立作成画面3-3になる。

ここで、処理、食品番号、その摂取量の入力を行い、献立を作成していく。この画面では単品の食品の登録を行うが既成の調理食品を利用したい時は処理“M”によりメニュー要求を行い、調理食品種メニュー3-4を表示させる。ごはん類、汁物といった調理食品の種類がメニュー形式で表示され、ここで選択した種類によって次レベルの調理食品メニュー3-5に進む。ここではカレー

ライス、ピラフ、といった調理食品そのものがメニューになっているのでこの中から選択する事によって、調理食品作成/修正画面3-6へと続く。この画面で初めて単品の食品レベルになり、あらかじめマスタファイルに登録してある食品番号及び、その摂取量が表示されるので、これをもとに調理食品を作成していき、終了すると又、献立作成画面3-3に戻る。この時、画面上の献立表には、今作成した調理食品が加えられている。尚、続調理食品作成/修正画面3-7は調理食品作成/修正画面3-6の続きの画面である。献立作成画面3-3で終了“E”を入力すると献立作成開始画面3-2に戻り、更に終了“E”を選択すると栄養価計算システムメニュー3-1に戻る。

次に、この画面から処理2を選択すると献立出力メニュー3-8になり、画面出力か、日本語プリンタ出力かの選択を行える。画面出力を選ぶと献立出力画面3-9が、朝、昼、夕と3食分表示され、更に栄養素摂取状況3-10、栄養素摂取状況(グラフ)3-11が表示される。又、日本

語プリンタ出力を選択した場合、第2図の様な出力結果が得られる。どちらも終了時には栄養価計算システムメニュー3-1に戻る。これら作成、修正、出力を組み合わせて利用する。

第2図(A)、(B)は実施して得られたプリント出力の例である。2-1は1日の献立と栄養素摂取状況、2-2は、比較値をレーダチャート化した栄養素摂取状況グラフである。2-3は生徒によって入力された学校名、氏名、2-4は標準値を出す為に入力されたデータ、2-5は朝、昼、夕の各献立、2-6は栄養素摂取状況の一覧表、2-7はA軸：エネルギー、B軸：たんぱく質、C軸：脂質、D軸：カルシウム、E軸：鉄のバランスを表わしたもので、実線になっており、2-8はA軸：ビタミンA、B軸：ビタミンB1、C軸：ビタミンB2、D軸：ナイアシン、E軸：ビタミンCのバランスを表わしたもので、破線で示してある。尚、2-7、2-8の各軸において内側の円は100%の位置で外側の円は200%を示しており、各軸上に示した値2-1の比較値

をとっている。2-9は線と軸の対応表になっている。

本実施例では、ホストコンピュータにオンラインで接続された端末装置の入力装置である。キーボード1-7によりデータを入力し、入力されたデータにより、データチェック、栄養素摂取量算出、編集を記憶装置に属するファイル1-2をアクセスしながら処理装置で行い、結果を出力装置である端末装置のディスプレイ1-6やセンターの日本語プリンタ装置1-3に出力するようにしたので、正確な計算結果が得られ、栄養素摂取状況のバランスが一目でわかり、多人数が同時に手軽に、かつ短時間で献立作成を行うことができる効果がある。

(発明の効果)

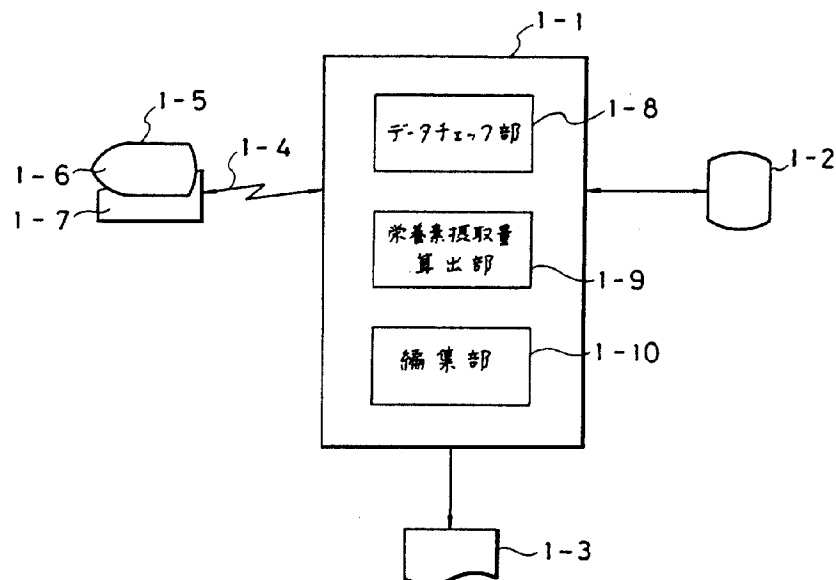
以上に説明したように、本発明の栄養価計算装置によれば、栄養価の計算を正確に短時間に行なうことができ学習効率を向上させることができると共に、献立を毎度も修正することができる効果を奏することとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示すブロック図、第2図(A)、(B)は第1図実施例を実施して得られたプリンタ出力の例を示す図、第3図は第1図実施例における処理を示すフローチャートである。

1-1…ホストコンピュータ、1-2…磁気ディスク装置、1-3…日本語プリンタ装置、1-4…通信回路、1-5…端末装置、1-6…ディスプレイ、1-7…キーボード、1-8…データチェック部、1-9…栄養素摂取量算出部、1-10…編集部。

代理人 弁理士 本庄伸介



第1図

学校名	高等学校
氏名	花子

~2-9

＜1日の献立と栄養素摂取状況＞

年 令 : 17 才

性 別 : 女

生活活動強度 : 中等度

睡眠の状況 : なし

2-4

2-5

朝食

☆ 食品番号	食品名・調理食品名	摂取量 (g)
1	11005A 飲料コーヒー	200
2	オーブンサンド	305
3	グリーンサラダ	287
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

2-5

昼食

☆ 食品番号	食品名・調理食品名	摂取量 (g)
1	ラーメン	190
2	餃子 (6コ)	128
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

2-5

夕食

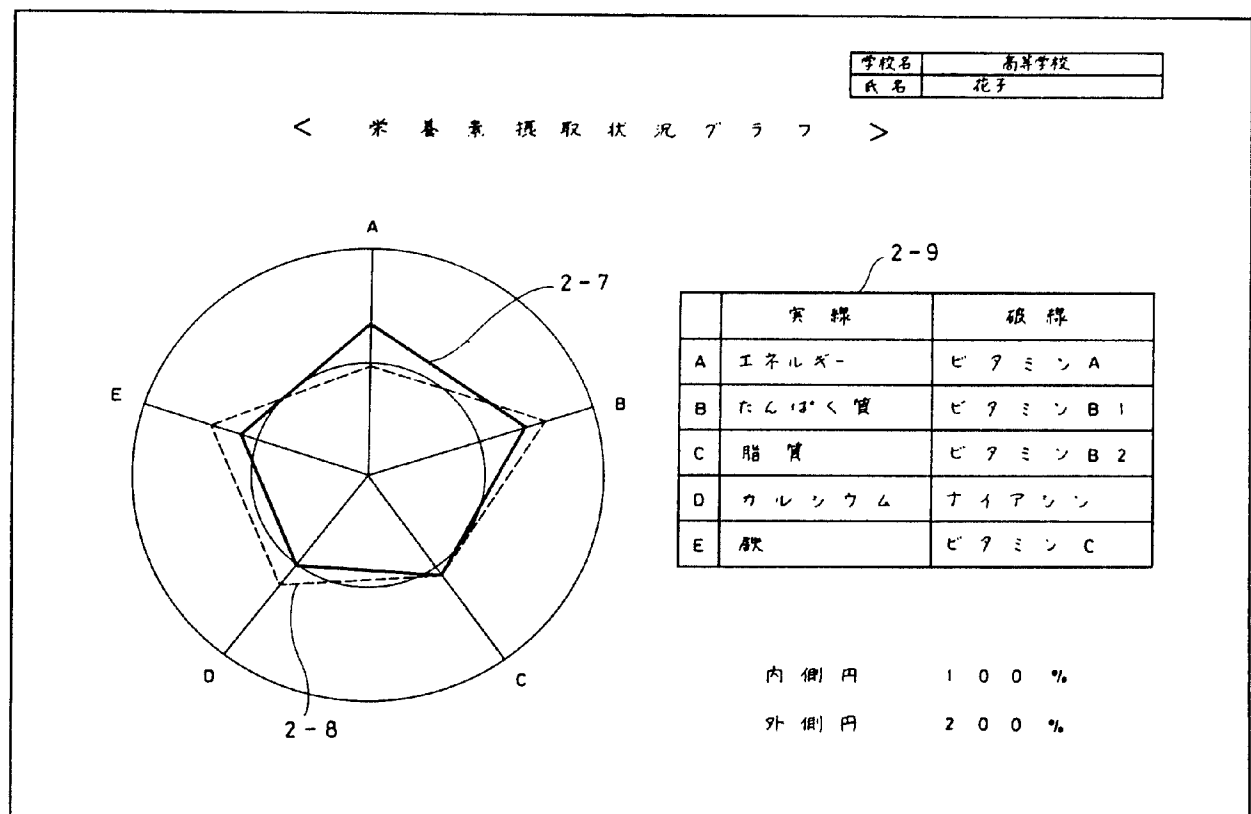
☆ 食品番号	食品名・調理食品名	摂取量 (g)
1	カツ丼	390
2	ミソ汁	53
3	12025C きゅうり	15
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

栄養素摂取状況

栄養素	標準値	摂取量	%	朝食摂取量	昼食摂取量	夕食摂取量
エネルギー KCAL	2100	2790	133	339	308	1045
たんぱく質 g	70.0	98.2	140	29.9	28.3	40.0
脂質 g	84.2	59.6	108	33.7	23.3	12.5
カルシウム mg	500	546	99	39.4	65	132
鉄 mg	12.0	13.1	109	4.5	4.1	4.4
ビタミンA [U]	1800	1727	97	106.7	21.7	45.3
ビタミンB1 mg	0.80	1.25	158	0.39	0.45	0.42
ビタミンB2 mg	1.20	1.29	108	0.66	0.23	0.40
ナイアシン mg	14.0	16.9	121	2.8	4.9	9.2
ビタミンC mg	50	59	138	51	12	5

2-6

第2図 (A)



第2図 (B)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-145062

(43)Date of publication of application : 20.06.1991

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/24

(21)Application number : 01-282395

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC

(22)Date of filing : 30.10.1989

(72)Inventor : OMICHI SHIGEKI
ITO TOSHIHIKO
SAKAKIBARA YASUYUKI
KANEHARA KENJI
NISHIKAWA YOSHIHIRO

(54) FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a separator unnecessary by installing ion-conductive substrates containing catalysts on both sides of an ion exchange membrane, and constituting an oxidizing agent electrode and a fuel electrode in which the direction of fibers coincides with the direction of current collection with the ion conductive substrates.

CONSTITUTION: A power generating cell 15 is in contact with fuel on one side and in contact with oxygen on the other side. It has a fibrous oxidizing agent electrode 9 in which the direction of fibers coincides with the direction of current collection on the side in contact with the fuel and a fibrous fuel electrode 9 in which the direction of fibers coincides with the direction of current collection on the side in contact with the oxygen. The power generating cell also consists of an ion exchange membrane 1, an ion conductive substrate 31 having the oxidizing agent electrode 9 and a catalyst, installed on one side of the ion exchange membrane 1, and an ion conductive substrate 33 having the fuel electrode 9 and a catalyst, installed on the other side of the ion exchange membrane 1. A separator is made unnecessary.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-145062

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月20日

H 01 M 4/86
4/88
8/24M 7623-5H
C 7623-5H
Z 9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-282395

⑰ 出 願 平1(1989)10月30日

⑱ 発 明 者 大 道 重 樹 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

⑱ 発 明 者 猪 頭 敏 彦 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

⑱ 発 明 者 榊 原 康 行 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社日本自動車部品総合研究所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

⑳ 代 理 人 弁理士 岡 部 隆 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一方の面で燃料と接触し、他方の面で酸素と接触し、該燃料と接触する面にはその繊維方向と集電方向が一致した繊維状の酸化剤極、該酸素と接触する面にはその繊維方向と集電方向が一致した繊維状の燃料極を有する発電セルを有し、

該発電セルは、イオン交換膜と、

該イオン交換膜の一面に設けられると共に前記酸化剤極及び触媒を有するイオン導電性基体と、

該イオン交換膜の他面に設けられると共に前記燃料極及び触媒を有するイオン導電性基体とから構成されることを特徴とする燃料電池。

(2) 触媒と炭素粉とを全フッ素化イオノマー溶液と混練してペーストにする工程と、

該ペーストにより前記イオン交換膜の両面に前

記イオン導電性基体を接合した後、乾燥させて発電セルとする工程と

を有する請求項1記載の燃料電池発電セルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な構成より成る燃料電池及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、燃料電池としては、特公昭62-4833号公報や特公昭62-4834号公報に示されるような、マニホールド型の燃料電池が知られており、これらは、集電と燃料と空気の隔離を兼ねるセパレータを有している。このセパレータは通常、カーボンブロックを切削して作成され、燃料極や空気極との接触抵抗を下げて集電性を高めるために、加圧してある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、このセバレータは重くて割れやすいという問題点を有していた。

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、セバレータが不要な燃料電池とその製造方法を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

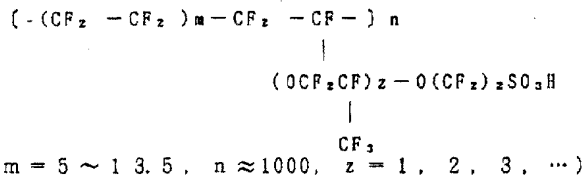
上記目的を達成するために、本発明においては、一方の面で燃料と接触し、他方の面で酸素と接触し、該燃料と接触する面にはその繊維方向と集電方向が一致した繊維状の酸化剤極、該酸素と接触する面にはその繊維方向と集電方向が一致した繊維状の燃料極を有する発電セルを有し、

該発電セルは、イオン交換膜と、

該イオン交換膜の一面に設けられると共に前記酸化剤極及び触媒を有するイオン導電性基体と、

該イオン交換膜の他面に設けられると共に前記燃料極及び触媒を有するイオン導電性基体とから構成されることを特徴とした。

— 117 (デュボン社の商品名、化学式は



を用意した後、第1図(b)に示す工程では、空気圧3～5 kg/cm²のエアガンを用いてガラスビーズ(新東ブレータ製GB-A D)により、片面約20～30秒、サンドブラスト処理を行なう。その後、イオン交換水にて水洗浄を行ない、イオン交換膜1の表面に残ったガラス片を落とした後、イソプロピルアルコールを用いて乾燥時の大きさの約1.3倍になるまで膨潤させる。一方、第1図(c)に示す工程では、ケッチェンブラック等の多孔質炭素粉を担体として白金等の触媒を担持したカーボン粉3と、ナフィオンN-117が5wt%のナフィオン溶液5とを、ナフィオンN-117とカーボン粉3との重量比を約1:2として混練し、ペースト7とする。また、第1図(d)に示す工程では、酸化剤極又は燃料極として使用する繊維方向

また、この燃料電池の発電セルの製造方法としては、触媒と炭素粉とを全フッ素化イオノマー溶液と混練してペーストにする工程と、

該ペーストにより前記イオン交換膜の両面に前記イオン導電性基体を接合した後、乾燥させて発電セルとする工程とより成ることを特徴とした。

〔作用〕

上記構成とした本発明においては、触媒を含んだイオン導電性基体がイオン交換膜の両面に設けられると共に、このイオン導電性基体で、その繊維方向と集電方向が一致した繊維状の酸化剤極と燃料極とを有しているため、繊維方向に沿って集電される。

〔実施例〕

以下、図面を用いて本発明の実施例を説明する。

第1図は本実施例の発電セルの製造工程を示す図である。第1図(a)に示すように、イオン交換膜1として全フッ素イオノマーであるナフィオンN

が一方に揃えられたカーボン長繊維(黒鉛質)9を99%硫酸中で2時間以上浸せき処理の後、第1図(e)に示す工程では、発電セルの出力端子1を形成するために導電性のカーボン長繊維9の一端にニッケルメッキ(無電解メッキ)を施す。次に、第1図(f)に示す工程では、第1図(b)の工程で得られたイオン交換膜1の周囲を、作業性を良くするために、プラスチック製の枠13で固定した後、第1図(c)の工程で得られたペースト7を1.5 mg/cm²の割合で、イオン交換膜1の両面に均一に塗布する。また、第1図(g)に示す工程では、第1図(e)に示す工程で得られたカーボン長繊維9に、第1図(c)の工程で得られたペースト7を3.3 mg/cm²の割合で、ヘラを用いて浸透するように均一に塗布する。このとき、カーボン長繊維9は、線径約10 μmのものを幅/cmにつき38000本±30%に並べる。第1図(h)に示す工程では、第1図(f)に示す工程で得られたものと、第1図(g)に示す工程で得られたものとを、ペースト7を介して接合した後、室温中で乾燥させて、枠13を取り

除き、発電部を約60℃の3mol/lの硫酸水中に約4時間浸透させると、第1図(i)に示す発電セル15が完成する。

尚、本実施例において、第1図(c)に示す工程でペースト7を作製する際には、カーボン粉3とナフィオン溶液5に加えてポリフロン(ダイキン工業株式会社製、登録商標)を混合してもよい。また、第1図(b)に示す工程において、室温中で乾燥させた後、圧力30~40kgf/cm²、温度90~120℃、20分の条件でホットプレスを行ない密着性を向上させた後で60℃の3mol/lの硫酸水中に約4時間浸透させるようにしてもよい。

本実施例によって得られた燃料極又は酸化剤極での斜視断面図を第8図に示す。第18図中、矢印で示す繊維方向と集電方向が一致するように出力端子11を設けてあり、この結果、集電方向に対して繊維の向きが不規則なもの(比較例と呼ぶ)と較べて集電性が向上する。これを示したものが第19図であり、点線は比較例を、実線は本実施例によるものの特性を示す。尚、本実施例の燃料

極又は酸化剤極9の抵抗値は $10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})$ であり、比較例のほぼ1/10の値である。

また、カーボン長繊維を一方方向に並べると、発電セル15に供給及び排出されるガスのガス交換性も向上する。すなわち、本実施例の燃料極及び酸化剤極9の断面は第20図に示すように山と谷があり、繊維方向(集電方向)と直角な方向(第20図における矢印F)にガスが流れるように配置するとガスの乱流が発生してガス交換が容易となり、出力が向上する。これを示したものが第21図であり、点線は山と谷を有しない平坦な比較例を、実線は本実施例によるものの特性を示す。

尚、本実施例においては、触媒として白金を使用した。これに限らず、チタクロムC₂等の酵素を代りに使用してもよい。

以上説明したように、本実施例によれば、燃料極と酸化剤極にカーボン長繊維を使用し、その繊維方向を集電方向に揃えて出力端子を設けているため、セパレータ(カーボンブロック等)による加圧固定がなくても効率よく集電できる。

次に、上記発電セルの製造工程の結果得られた発電セル15を用いた燃料電池を第2図乃至第10図を用いて説明する。第2図は、上記発電セルの製造工程の結果得られた発電セル15を樹脂製の枠17に4個接着固定した発電パネル19の平面図である。21は銅等の導電線金属よりなる円柱状のスタッドであり、出力端子11と半田付けにより電気的に接続されている。23、24はスタッド21に電気的に接続するための金属板であり、銅線25により金属板23は負極側出力端子27に、金属板24は正極側出力端子29に接続されていて、負極側出力端子27と正極側出力端子29間は電気的に直列に接続されている。第3図は第2図の左側面図、第4図は第2図の正面図、第5図は第2図の右側面図、第6図は第4図のA部の詳細な断面図、第7図は発電パネル19の構成を示す部分断面図である。31は、燃料極としてのカーボン長繊維9を有するイオン導電性基体であり、前記発電セルの製造工程において、カーボン長繊維9とともにペースト7を乾燥させたも

のである。33は、酸化剤極としてのカーボン長繊維9を有するイオン導電性基体であり、前記発電セルの製造工程においてカーボン長繊維9とともにペースト7を乾燥させたものである。第6図において、35は半田であり、出力端子11とスタッド21を電気的に接続している。第8図は、発電パネル19を使用した燃料電池の全体を示す部分破断斜視図であり、第9図は第8図のB-B断面図である。樹脂製のケース37は、枠17と一体的に形成されており、隔離板39が挿入固定されている。この隔離板39は樹脂製であるが、燃料とするメタノールガスを漏れないようにするためのものであるため、繊維強化ゴムシート等、他のものでもよい。ガス透過膜41は発電に必要な空気中の酸素を燃料電池内部に取り入れるための小孔を有する膜であり、ミクロテックス(日東電工製、登録商標)等のフッ素繊維よりなる不織布である。ガス透過膜41の内側には、第10図に示すように形状を保つための構造材としてのプラスチック網43が図示しないネジによってネジ

穴44で固定されている。樹脂製の固定用ネット45には燃料としての固形メタノール47が取り付けられており、固定用ネット45の上部は軟質プラスチック製のカセット蓋49に挿入固定されている。カセット蓋49は凹状の溝51と取手53を有して、固定用ネット45と固形メタノール47と共に、ケース37の上部開口部からケース37内に挿入して、溝51とケース37が嵌合して固定される。固形メタノール47は、燃料空間55内がメタノールの蒸気分圧に達するまで蒸発し、このメタノール蒸気はイオン導電性基体31中に含まれる触媒金属によって、

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{CO}_2$
 という反応を起こす。この 6H^+ はイオン交換膜1を透過して、イオン導電性基体33へ移動し、 6e^- は負極出力端子27から図示しない外部負荷を通じて正極側出力端子29へ移動し、イオン導電性基体33内のカーボン長繊維9に達すると空気中の酸素と触媒金属によってイオン導電性基体33内では、

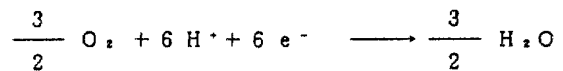
ガスが酸化剤極側に侵入しないようにするためのシール材70の内部をカーボン長繊維9を通して電気的に接続している。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によればセパレータが不要な燃料電池を得ることができるという優れた効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第1図^(a)は本発明に係る発電セルの製造工程を示す工程図、第2図は発電パネルを示す平面図、第3図は第2図の左側面図、第4図は第2図の正面図、第5図は第2図の右側面図、第6図は第4図のA部詳細図、第7図は蒸気発電パネルの構成を示す部分断面図、第8図は燃料電池全体を示す部分破断斜視図、第9図は第8図のB-B断面図、第10図は上記実施例におけるプラスチック網の斜視図、第11図乃至第14図は他の実施例を示す平面図、第15図は前記上記実施例の発電パネ



という反応が起き、発電が行われる。

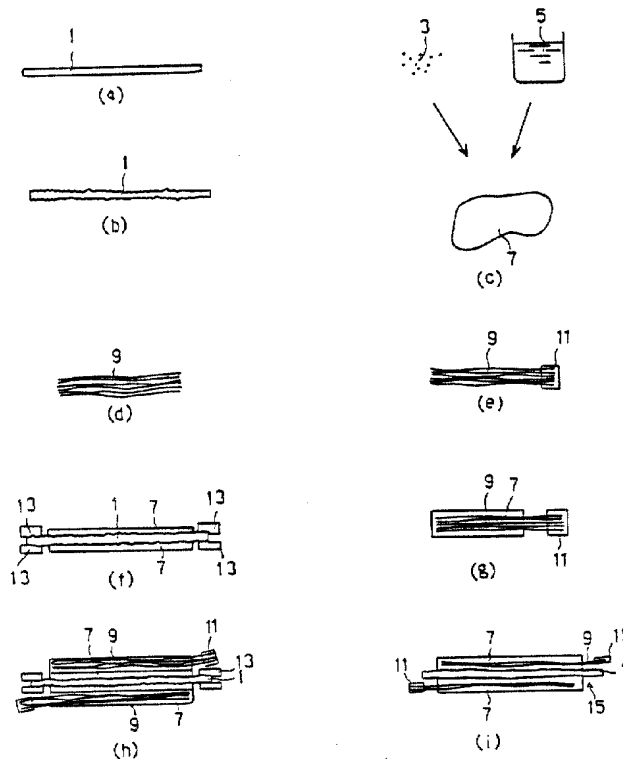
尚、本実施例においては、第2図に示すようにカーボン長繊維9の端部におけるニッケルメッキ11の部分は束ねてスタッド21に半田付けしたが、これに限られず、第11図に示すようにカーボン長繊維9の両端は束ねずに棒状のスタッド60に半田35により接続するようにしてもよい。また、第12図に示すようにスタッド62は発電セル15の全周にわたるようにしてもよい。また、第11図、第12図に示したものにおいて、カーボン長繊維9を縦と横に公差させたものを用いた例を第13図と第14図に示す。

また、発電パネル19の変形例を第15図乃至第17図に示す。第15図は本変形例の平面図、第16図は第15図のC-C断面図、第17図は第16図のE部詳細図であり、64は出力端子に集電するための金属製のスタッドで、66は負極側出力端子、68は正極側出力端子であり、燃料

ルの変形例を示す平面図、第16図は第15図のC-C断面図、第17図は第16図のE部詳細図、第18図は上記実施例の燃料極又は酸化剤極の斜視断面図、第19図は正を一方方向に揃えた効果を示す特性図、第20図は上記実施例の燃料極又は酸化剤極の断面図、第21図は繊維方向と直角な方向にガスを流した際の効果を示す特性図である。

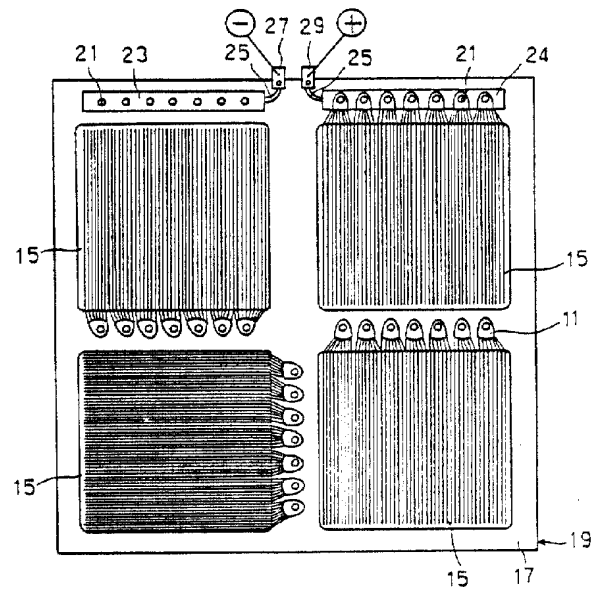
1…イオン交換膜、7…ペースト、9…酸化剤極、燃料極、19…発電セル、31、33…イオン導電正基体、37…ケース、41…ガス透過膜、47…燃料。

代理人弁理士 岡部 隆
 (ほか 1名)

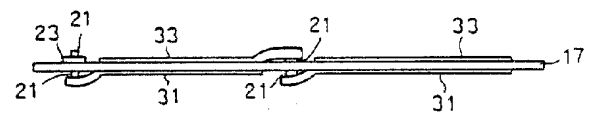


1...イオン交換膜
7...ペーセント
9...燃料極 酸化剤極

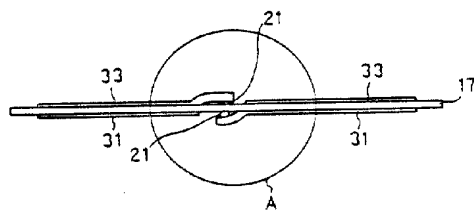
第 1 図



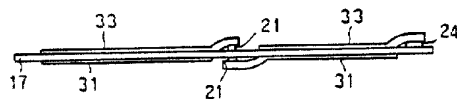
第 2 図



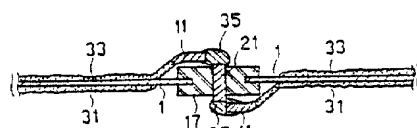
第 3 図



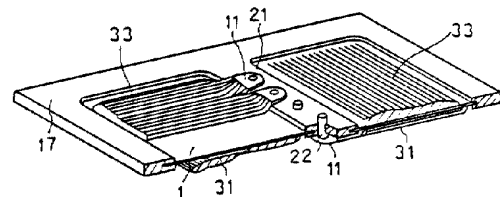
第 4 図



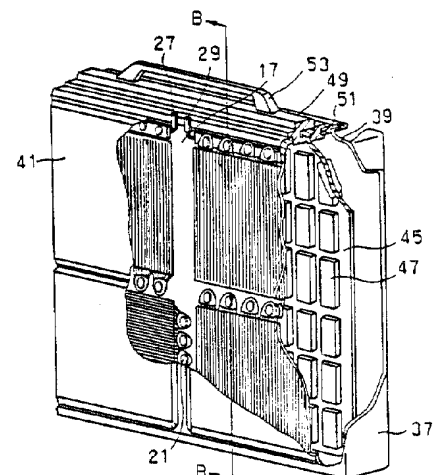
第 5 図



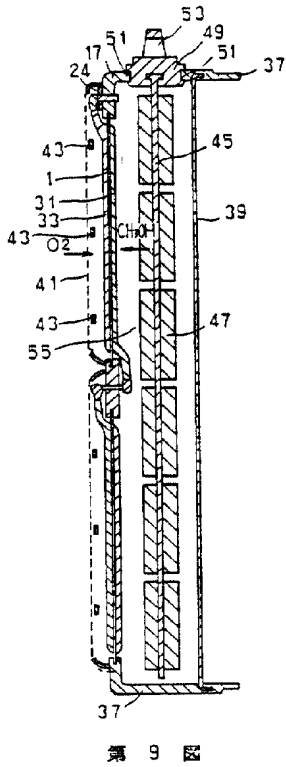
第 6 図



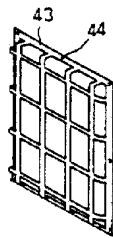
第 7 図



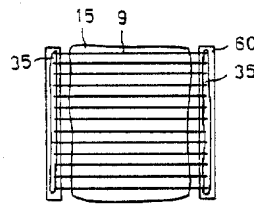
第 8 図



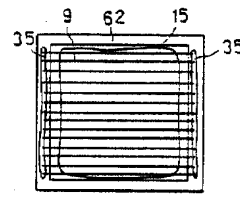
1---イオン交換膜
31,33---イオン導電性基体
37---ケース
41---ガス透過膜
47---燃料



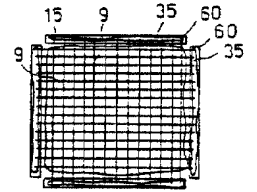
第 10 図



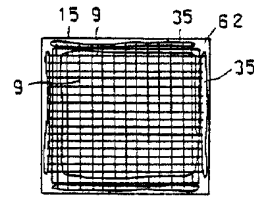
第 11 図



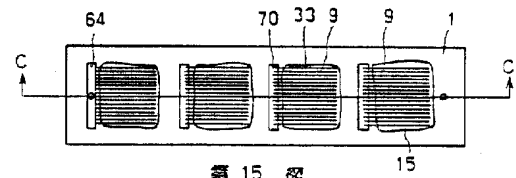
第 12 図



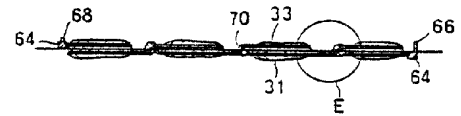
第 13 図



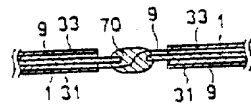
第 14 図



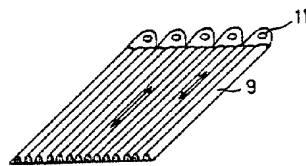
第 15 図



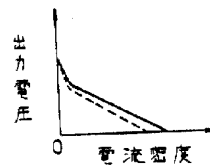
第 16 図



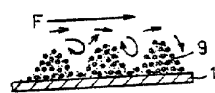
第 17 図



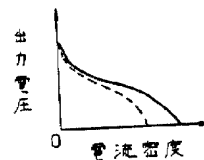
第 18 図



第 19 図



第 20 図



第 21 図

第1頁の続き

⑫発明者	金原	賢治	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地	株式会社日本自動車部
			品総合研究所内	
⑫発明者	西川	佳弘	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地	株式会社日本自動車部
			品総合研究所内	